

Einkristallzucht und Charakterisierung von Manganmonoborid, sowie Magnetismus und Härte von ausgewählten Metallboriden

Single crystal synthesis and characterisation of manganese monoboride, as well as magnetism and hardness of selected metal borides



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

**Dissertation
von Nalan Kalyon, M.Sc.**

Erstgutachterin:

Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung:

22. Januar 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

15. April 2019

Kalyon, Nalan: Einkristallzucht und Charakterisierung von Manganmonoborid, sowie
Magnetismus und Härte von ausgewählten Metallboriden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Meiner Familie...

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 2014 bis Juni 2018 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Fachtagungen vorgestellt:

Veröffentlichung:

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Maximilian Fries, Konstantin Skokov, Hongbin Zhang, Oliver Gutfleisch, and Barbara Albert, *Single crystals of MnB in low- and high-temperature modifications: synthesis, structure, thermal analysis, and magnetic properties, in progress.*

Konferenzbeiträge:

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Maximilian Fries, Konstantin Skokov, Michael Dürschnabel, Hans-Joachim Kleebe, Oliver Gutfleisch, Barbara Albert, *Crystal structure and magnetic properties of α' , α - and β -MnB*, **Poster**, 10th International Workshop on Advanced Materials, 18. – 20. Februar **2018**, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Sebastian Klemenz, Maximilian Fries, Konstantin Skokov, Michael Dürschnabel, Hans-Joachim Kleebe, Oliver Gutfleisch, Barbara Albert, *Crystal structures and magnetic properties of α' , α - and β -MnB*, **Vortrag**, 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 03. – 08. September **2017**, Freiburg, Deutschland.

Anne-Marie Zieschang, Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Sebastian Klemenz, Jona Schuch, Stefan Hawel, Bernhard Kaiser, Jutta Malter, Martin Lucas, Peter Claus, Wolfram Jaegermann, Barbara Albert, *Catalytic properties of nano-scale transition metal borides*, **Vortrag**, 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 03. – 08. September **2017**, Freiburg, Deutschland.

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Semih Ener, Oliver Gutfleisch, Barbara Albert, *Magnetic properties and hardness measurements of $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$* , **Poster**, 19th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, 03. – 08. September **2017**, Freiburg, Deutschland.

Kathrin Hofmann, Nalan Kalyon, Barbara Albert, *Sheets of Six-Membered Rings in Borides and Boride Carbides: Honeycomb, Chair, Boat, or a Combination Thereof*, **Vortrag**, 18. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, „Dick und dünn: facettenreiche Eigenschaften von Schichtmaterialien“, 19. - 21. September **2016**, Innsbruck, Österreich.

Weitere Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge:

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Jutta Malter, Martin Lucas, Peter Claus, Barbara Albert, *Catalytic activity of nanoscale borides: Co_2B and Ni_7B_3 in the liquid-phase hydrogenation of citral* *J. Catal.*, 352 (**2017**) 436-441.

Kathrin Hofmann, Nalan Kalyon, Christine Kapfenberger, Leo Lamontagne, Salman Zarrini, Robert Berger, Ram Seshadri, Barbara Albert, *Metastable Ni_7B_3 : A New Paramagnetic Boride from Solution Chemistry, Its Crystal Structure and Magnetic Properties* *Inorg. Chem.*, 54 (**2015**) 10873-1087.

Nalan Kalyon, Kathrin Hofmann, Jutta Plößer, Martin Lucas, Peter Claus, Barbara Albert, *Nanoscale Co_2B and Ni_7B_3 as Catalysts in the Hydrogenation of Citral*, **Poster**, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März **2015**, Weimar, Deutschland.

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei **Prof. Dr. Barbara Albert** bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Dissertation in Ihrem Arbeitskreis zu verwirklichen. Sie hat mir die Chance verschafft, interessante Forschung im Bereich der Anorganischen Chemie zu betreiben. Ihr Interesse am Themengebiet der Boride und ihr umfangreiches Wissen in diesem Gebiet haben zu einem erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Frau **Dr. Kathrin Hofmann** möchte ich mich ganz herzlich für sowohl fachliche Expertise als auch für die zahlreichen Einkristall-Röntgenbeugungsmessungen bedanken.

Ein weiterer Dank geht an Herrn **Dr. Christian Litterscheid**, der bei praktischen Arbeiten immer zur Hilfe geeilt ist und immer gute Ratschläge und Ideen hatte.

Den Mitarbeitern von Prof. Oliver Gutfleisch, **Dr. Semih Ener**, **Dr. Max Fries** und **Dr. Konstantin Skokov** möchte ich für die magnetischen Messungen sowie die Hilfsbereitschaft bei Fragen im Bereich Magnetismus sowie bei den Auswertungen der Ergebnisse ganz herzlich danken.

Für die TEM-Messungen danke ich **Dr. Leopold Molina-Luna** und **Dr. Michael Dürrschnabel**.

Für die Hilfsbereitschaft, die schnellen Neutronenbeugungsmessungen und die Diskussionen über Neutronenbeugung möchte ich **Dr. Françoise Damay** und **Dr. Leopold Diop** herzlich danken.

Bei dem gesamten Arbeitskreis möchte ich mich bedanken, aber ganz besonders bei **Dr. Lothar Bischoff**, **Andreas Reitz**, **Jörg Steffan**, **Anne-Marie Zieschang**, **Dr. Maren Lepple**, **Dr. Christina Birkel**, **Dr. Christin Hamm**, **Anna Müller** und **Minh Hai Tran**. Für die Bereitschaft aller zu fachlicher Hilfestellung, die gemeinschaftlichen Diskussionen und das gesellige Beisammensein außerhalb der Forschung ist vielmals gedankt.

Der größte Dank geht an meine **Familie** und meine **Freunde**. Meine Eltern und meine Geschwister, die mich während meines Studiums und der Promotion unterstützt, meine Lern- und Schreibphasen ausgehalten und mich immer motiviert haben. Zahlreichen Freunden möchte ich für die Geduld während der Phase des Schreibens und die Ablenkungsmanöver danken. All dies hat zum Anfertigen und Gelingen dieser Arbeit geführt, DANKE.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	3
2.1	Präparative Methoden	3
2.1.1	Festkörperreaktionen	3
2.1.2	Schutzgas- und Vakuumapparaturen	3
2.1.3	Hochtemperaturreaktionen	4
2.1.3.1	Öfen	4
2.1.3.2	Chemischer Gasphasentransport	4
2.1.3.3	Hochfrequenz-Induktionsofen	6
2.1.3.4	Elektrischer Lichtbogenofen	9
2.2	Charakterisierungsmethoden	11
2.2.1	Beugungsmethoden	11
2.2.1.1	Allgemeines	11
2.2.1.2	Einkristalldiffraktometrie	12
2.2.1.3	Pulverdiffraktometrie	14
2.2.1.4	RIETVELD-Anpassung und -Verfeinerung	16
2.2.1.5	Elektronenbeugung	18
2.2.2	Abbildende Methoden	18
2.2.2.1	Einführung	18
2.2.2.2	Digitalmikroskopie	19
2.2.2.3	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ...	20
2.2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	22
2.2.3	Thermische Analyse	25
2.2.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	25
2.2.3.2	Spezifische Wärmekapazität	26
2.2.4	Magnetismus	27
2.2.4.1	Magnetische Anisotropie	27
2.2.4.2	Vibrating Sample Magnetometer	27
2.2.4.3	Physical Property Measurement System	29
2.2.5	Härte	29

2.2.6	Pyknometrische Dichtebestimmung.....	30
3	SPEZIELLER TEIL	32
3.1	Stand der Literatur	32
3.1.1	Kristallstrukturen von Verbindungen im System Mn-B	32
3.1.2	Literaturbekannte Synthesen und Eigenschaften von MnB	39
3.1.3	Synthese von MnB.....	40
3.1.4	Charakterisierung von α' -MnB	41
3.1.4.1	Röntgenographische Untersuchung.....	41
3.1.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung	43
3.1.4.3	Magnetische Untersuchung.....	47
3.1.4.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	49
3.1.4.5	Neutronenbeugung.....	50
3.1.4.6	Schlussfolgerungen.....	52
3.1.5	Charakterisierung von α -MnB.....	52
3.1.5.1	Digitalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	52
3.1.5.2	Kristallstrukturverfeinerung und -beschreibung	54
3.1.5.3	Pulverdiffraktometrische Untersuchung	60
3.1.5.4	Magnetische Untersuchungen	63
3.1.5.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	65
3.1.5.6	Neutronenbeugung.....	66
3.1.5.7	Schlussfolgerungen.....	69
3.1.6	Charakterisierung der Kristalle und Pulverproben von β -MnB	69
3.1.6.1	Digitalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	69
3.1.6.2	Pulverdiffraktometrische Untersuchung und Strukturbeschreibung	71
3.1.6.3	Transmissionselektronenmikroskopie	76
3.1.6.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	77
3.1.6.5	Einkristallanalyse	78
3.1.6.6	Magnetische Untersuchungen	80
3.1.6.7	Schlussfolgerungen.....	82
3.2	Ternäre Boride.....	84
3.2.1	Stand der Literatur zu $(\text{Mn}_x\text{M}_{1-x})\text{B}$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$	84
3.2.2	Synthese von $\text{Mn}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{B}$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$	84
3.2.3	Charakterisierung	84
3.2.3.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	84

3.2.3.2	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ...	88
3.2.3.3	Schlussfolgerungen.....	91
3.2.4	Stand der Literatur: $Mn_xRe_{1-x}B_2$	92
3.2.5	Synthese von Verbindungen $Mn_xRe_{1-x}B_2$	93
3.2.5.1	Synthese im Lichtbogenofen	93
3.2.5.2	Synthese im Hochfrequenzinduktionsofen	94
3.2.6	Charakterisierung von Proben im System $Mn_xRe_{1-x}B_2$	95
3.2.6.1	Röntgenographische Untersuchung der im Lichtbogenofen hergestellten Produkte	95
3.2.6.2	Röntgenographische Untersuchung der im Hochfrequenzinduktionsofen hergestellten Produkte.....	97
3.2.6.3	Magnetische Untersuchungen	99
3.2.6.4	Härte.....	100
3.2.6.5	Schlussfolgerungen.....	102
3.2.7	Dimetallboride Co_2B und Ni_2B	102
3.2.8	Synthese der Mischkristallreihe $(Co_{1-x}Ni_x)_2B$	103
3.2.9	Charakterisierung von Verbindungen des Typs $(Co_{1-x}Ni_x)_2B$	104
3.2.9.1	Röntgenographische Untersuchung der pulverförmigen Proben.....	104
3.2.9.2	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie....	107
3.2.9.3	Magnetische Untersuchungen	108
3.2.9.4	Härte.....	110
3.2.9.5	Strukturbestimmung von $CoNiB$	112
3.2.9.6	Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und digitalmikroskopische Aufnahmen.....	117
3.2.9.7	Magnetische Untersuchungen	119
3.2.9.8	Schlussfolgerungen.....	119
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	121
	LITERATURVERZEICHNIS	123
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	129
	TABELLENVERZEICHNIS.....	134

1 Einleitung

Bor, ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, weist sowohl als Element als auch in seinen Verbindungen besondere Eigenschaften auf. Entdeckt wurde Bor von den französischen Chemikern JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC und LOUIS JACQUES THÉNARD sowie dem englischen Chemiker HUMPHRY DAVY im Jahre 1808. Das Nichtmetall hat einen Schmelzpunkt von 2349 K, gehört zur Klasse der superharten Materialien und ist resistent gegenüber äußeren Einflüssen wie Salzsäure und Flusssäure [1]. Die Vorkommen der Rohstoffe sind zu über 70 % in der Türkei, in der Marmara- und Ägäisregion und in Zentralanatolien verteilt, vorzufinden. In der Natur kommt Bor in Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) oder in Form von Borsäure (H_3BO_3) vor [2]. Das Element Bor findet Anwendung in der Technik und wird als Konstruktions- und Feuerwerksmaterial, Airbag-Zünder und für viele andere Zwecke eingesetzt. Aus medizinischer Sicht können Bor-Verbindungen ebenfalls Anwendung finden und können zur Anreicherung von Hormonen und zur Stärkung der Knochen dienen [3].

Die ökologische und nachhaltige Nutzung der Ressourcen und der Energie ist ein Thema, das nun seit mehreren Jahren diskutiert wird. Es werden viele wissenschaftliche Arbeiten in diesen Bereichen geleistet, um die Ressourcen zu entlasten, innovative Materialien zu entdecken und sie kommerziell zu verwenden. Neben vielen untersuchten Eigenschaften wie thermische und elektrische Leitfähigkeit, hohe Härte und hoher Schmelzpunkt zeigen manche Verbindungen von Bor besonders interessante magnetische Eigenschaften [1, 4-8], zum Beispiel den magnetokalorischen Effekt. Als Magnetokalorik wird ein Prozess bezeichnet, bei dem einem Stoff Energie in Form von Wärme durch ein externes Magnetfeld zugeführt wird. Umgekehrt sinkt die Temperatur mit abnehmendem äußerem Magnetfeld. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der magnetischen Kühlung genutzt [9]. Ebenfalls können Übergangsmetallboride als Permanentmagnete eingesetzt und vielseitig genutzt werden.

Viele interessante Metall-Bor-Verbindungen sind bekannt. Diese Boride können zum Beispiel durch Festkörperreaktionen dargestellt werden [7, 10]. Als Supraleiter überraschte Magnesiumdiborid MgB_2 , welches im Jahre 2001 entdeckt wurde und welches mit einer Übergangstemperatur von 39 K eine interessante Substanz ist [11]. Die Verbindung B_4C wird in der Schleifmittel-Industrie eingesetzt [12]. Als Elektronenquelle für die Elektronenmikroskopie kann das Hexaborid von Lanthan dienen [13]. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist der

wichtigste Permanentmagnet und findet Anwendung in Leseköpfen von Festplatten, in Lautsprechern und Kopfhörern [14-16]. Es existieren noch viele weitere Beispiele für technische Anwendungen von Bor-Verbindungen [17].

Ziel dieser Arbeit war es, durch chemische Transportreaktionen Einkristalle von verschiedenen Metallboriden darzustellen und diese auf bestimmte strukturelle, physikalische und mechanische Eigenschaften zu prüfen, sowie phasenreine Pulver ausgewählter Verbindungen durch Festkörperreaktionen zu synthetisieren.

Von MnB und FeB gibt es verschiedene Phasen. Da es in der Literatur wenig Informationen über MnB, das im CrB-Strukturtyp kristallisiert [18, 19], gibt, wurden Versuche zur Darstellung dieser Verbindung gemacht. Außerdem erwartet man für MnB im FeB-Strukturtyp besondere magnetische Eigenschaften, die allerdings bislang an Einkristallen wenig untersucht wurden [20]. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche zur Synthese verschiedener MnB-Modifikationen vorgenommen. Die Substitution von Mangan in MnB mit anderen Übergangsmetallen (Cr, Fe und Co) wurde ebenfalls untersucht.

Das System $\text{Mn}_x\text{Re}_{1-x}\text{B}_2$ erschien sehr interessant, da ReB_2 als superhart beschrieben worden ist [21, 22]. Theoretische Berechnungen sagen für MnB_2 , wenn es im ReB_2 -Strukturtyp kristallisiert, ebenfalls eine sehr hohe Härte voraus [23]. Die Synthese dieser Phase ist bislang nicht erfolgreich durchgeführt worden. In dieser Arbeit wurde versucht, Mangan in ReB_2 einzubauen.

In früheren Arbeiten [24-26] wurden die Mischkristallreihen $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2\text{B}$ und $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ untersucht und u.a. ihre Synthese in Form von Nanopartikeln und Einkristallen beschrieben. In dieser Arbeit wurde geprüft, ob auch Co_2B und Ni_2B lückenlos mischbar sind und neue Verbindungen mit Zusammensetzungen $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ ($0,25 \leq x \leq 0,75$) erhalten werden können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Festkörperreaktionen

Unter Festkörperreaktionen werden chemische Reaktionen zwischen Reaktionspartnern mit mindestens einem Reaktanden im festen Aggregatzustand verstanden. Hierbei liegen drei verschiedene Methoden der Festkörperreaktionen vor: Fest-Fest-, Fest-Flüssig- und Fest-Gas-Reaktionen.

Klassische Festkörperreaktionen finden unter Feststoffen statt, bei denen die Reaktion an der Kontaktfläche erfolgt. Im Vergleich zu analogen Gas- oder Flüssigreaktionen sind, aufgrund der Neuordnung der Atome, höhere Reaktionszeiten sowie –temperaturen und Aktivierungsenergien erforderlich [27]. Entscheidende Faktoren für die Umsetzung der Reaktanden sind Oberfläche, Reaktivität und strukturelle Eigenschaften. Durch Homogenisieren kann die Kontaktfläche erhöht und vergrößert werden. Ähnliche Kristallstrukturen der Ausgangsstoffe sowie eine gute Diffusion innerhalb des Festkörpers führen zu einer besser ablaufenden Synthese. All diese Reaktionsparameter begünstigen die Reaktion und die Bildung des erwünschten Produktes. Für jede Atomsorte wird ein eigener Diffusionskoeffizient angegeben. Der Diffusionskoeffizient gibt an, wie schnell eine Reaktion abläuft und wie sich die Reaktionen untereinander unterscheiden.

2.1.2 Schutzgas- und Vakuumapparaturen

Der Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wird mithilfe der Schutzgasanlage und der Schlenktechnik realisiert. Hierbei können Substanzen unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit verarbeitet, gehandhabt und reaktionsfertig gemacht werden. Dies wird ermöglicht, indem die eingesetzten Elemente unter Inertgasatmosphäre präpariert, in Halbampullen überführt und die Reaktionsmischungen in evakuierten und gasdicht verschlossenen Ampullen vorbereitet werden [28].

Es wurden Quarzglasrohre mit einer Wandstärke von 1,5 mm und einem Innendurchmesser von 19 mm verwendet. Die für die Reaktion verwendeten Quarzglashalbampullen wurden vor der Nutzung im Trockenschrank gelagert. Um das am Quarzglas gebundene Wasser zu entfernen, wurden die Ampullen vor der Reaktion sorgfältig unter Vakuum ausgeheizt [28].

Nach Befüllen der Halbampullen mit den Reaktanden wurden diese an einer beliebigen Stelle mithilfe eines Knallgasbrenners verjüngt und im Anschluss unter Vakuum abgeschmolzen.

2.1.3 Hochtemperaturreaktionen

2.1.3.1 Öfen

Um klassische Festkörperreaktionen durchführen und lange Diffusionswege überwinden zu können, müssen hohe Energien aufgebracht werden. Dies wird bei der Festkörperreaktion durch hohe Temperaturen sowie lange Reaktionszeiten erreicht.

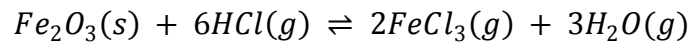
Für die Synthesen wurden Einzonen- bzw. Zweizonen-Rohröfen verwendet. Diese Öfen bestehen aus einem Korund- oder Pythagorasmassenrohr und sind mit einem Kanthaldraht umwickelt. Die Grenze der Stabilität von Kanthal liegt im Bereich von 1673 K und es setzt sich aus einer Legierung von Eisen, Chrom und Aluminium zusammen. Eine Fixierung und bessere Wärmeübertragung an das Ofenrohr wird durch die Einbettung des Drahts gewährleistet. Der Unterschied vom Einzonen-Rohrofen zum Zweizonen-Rohrofen besteht darin, dass beim Letzteren zwei unabhängige Heizwickelungen eingebaut sind, sodass beim Zweizonen-Ofen an zwei unabhängigen Zonen unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden können. So können kontrollierte Temperaturgradienten geregelt werden. Die Regulierung und Steuerung der Temperaturen erfolgte mit Thyristor-Reglern von Eurotherm, die mit einer Regelungsgenauigkeit von ± 274 K und mit Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementen (Rh-Anteil 10 %) ausgestattet sind.

Die Ampullen wurden in Einzonen-Rohröfen so platziert, dass die Senke der Ampulle in der kältesten Zone des Ofens lag.

2.1.3.2 Chemischer Gasphasentransport

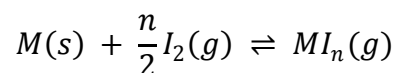
Allgemein wird unter der chemischen Transportreaktion (CVT, engl.: *chemical vapour transport*) die Verflüchtigung und Abscheidung eines Feststoffs in Gegenwart eines gasförmigen Reaktanden meist unter Ausbildung von Kristallen verstanden [28-31]. Der gasförmige Reaktand ist auch unter dem Namen Transportmittel bekannt. Bislang wurden chemische Transportreaktionen unter anderem zur Reinigung von Metallen angewendet [32]. Chemische Transportreaktionen finden ebenfalls in der Natur statt. BUNSEN et al. [33] hat dieses Phänomen erstmals 1852 beobachtet. Er beschrieb, dass die Bildung von

Eisen(III)-oxid-Kristallen in Gegenwart von vulkanischen Gasen und Chlorwasserstoff stattfinden kann. Dies basiert auf folgender Gleichgewichtsreaktion:

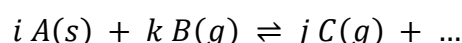


Ein großtechnisch angewandtes Verfahren, welches ebenfalls auf einer chemischen Gasphasenreaktion beruht, ist das Mond-Langer-Verfahren, welches zur Herstellung von hochreinem Nickel dient [31].

Gezielte Transportreaktionen wurden erstmals von VAN ARKEL und DE BOER ab 1925 durchgeführt und bestmöglich untersucht. Ein großes Interesse erweckte dabei die Abscheidung von Metallen der Gruppe 4 in reinster Form. Hierzu wurde im geschlossenen System mit Iod als Transportmittel gearbeitet. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht bei hoher Temperatur exotherm gasförmiges Metalliodid (MI_n), welches sich bei noch höheren Temperaturen, bedingt durch das Prinzip des kleinsten Zwangs, am Glühdraht als reines Metall abscheidet, welches die Rückreaktion darstellt. Der Ablauf dieser Reaktion ist im Folgenden wiedergegeben.



Die Edukte im Quellenraum (Quellenbodenkörper) werden reversibel durch das Transportmittel in einen gasförmigen Zustand überführt. Die Gleichgewichtslage hängt von der Temperatur ab, somit tritt bei einer anderen Temperatur die Rückreaktion ein und es kommt zur Abscheidung des Produktes im Senkenraum (Senkenbodenkörper). Bei endothermen Reaktionen findet der chemische Transport von T_2 nach T_1 mit $\Delta_R H > 0$ und bei exothermen von T_1 nach T_2 mit $\Delta_R H < 0$, wobei T_1 die niedrige Temperatur repräsentiert. Dieser Prozess wird mit folgender Gleichung allgemein zusammengefasst:



Der Ablauf der Gasphasenreaktion kann in drei wesentliche Schritte gegliedert werden, bei der die Reaktionen den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten folgen [34]: Die Hinreaktion, die Gasbewegung und die Rückreaktion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die

Gasbewegung, welche bei Drücken von 1 bar überwiegend über Diffusion erfolgt. Bei der Diffusion von Gasen wird der Partialdruckgradient eingeführt und wird dargestellt durch $\Delta p/\Delta s$. Hierbei stellt Δp die Differenz der Partialdrücke bei den Transporttemperaturen T_1 und T_2 und Δs die Länge der Diffusionsstrecke dar. Der Ablauf dieses Prozesses ist in Abbildung 1 aufgezeichnet.

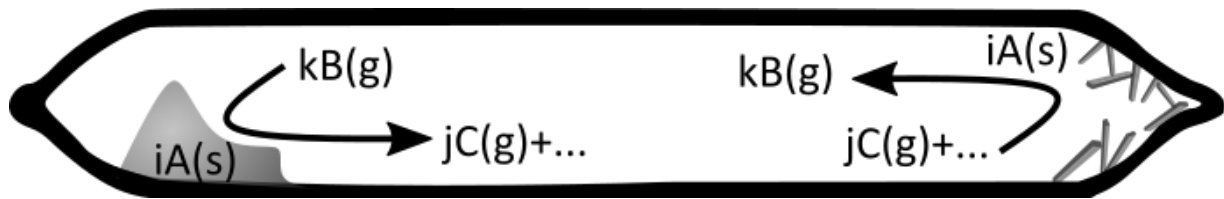


Abbildung 1: Verlauf einer chemischen Transportreaktion in einer gasdicht verschlossenen Quarzglasampulle. Angelehnt an [35].

Chemische Transportreaktionen bieten viele Vorteile. VAN ARKEL und DE BOER haben nur Metalle mit diesem Verfahren untersucht und die Kristallbildung beobachtet. SCHÄFER erforschte anschließend systematisch Metalle, Halbmetalle, intermetallische Phasen sowie Chalkogenide, Chalkogenidhalogenide und Pnictide mit der Methode des chemischen Gasphasentransports [28].

In einigen Arbeiten wurde über die Kristallbildung von Boriden mittels der chemischen Transportreaktion berichtet [36-40]. So konnten über diese Syntheseroute Einkristalle von MnB_4 , CrB , CrB_4 , TiB_2 , NbB_2 und TaB_2 gezüchtet und analysiert werden.

2.1.3.3 Hochfrequenz-Induktionsofen

Das induktive Heizen ist ein Prozess des kontaktlosen Aufheizens, welcher das elektrisch leitende Material über elektromagnetisch induzierte Wirbelströme erwärmt. Der physikalische Zusammenhang ist auf das FARADAY'sche Induktionsgesetz zurückzuführen und ist in der nachfolgenden Gleichung dargestellt. Dieser beschreibt den Einfluss eines Magnetfeldes auf ein elektrisch leitendes Material. Das magnetische Feld wird beim Anlegen eines Stromes an einen elektrisch leitenden Probenkörper generiert.

$$U_{\text{Ind}} = -\dot{\Phi} = -L \cdot \dot{I}, \text{ mit } L = \mu_r \cdot \mu_0 \cdot N^2 \cdot A \cdot \frac{1}{l}$$

U_{Ind} :	induzierte Spannung
ϕ :	magnetischer Fluss
L :	Induktivität
I :	Stromstärke
μ_r :	magnetische Permeabilität (materialabhängig)
μ_0 :	magnetische Feldkonstante
N :	Windungszahl der Spule
A :	Fläche der Spule
l :	Länge der Spule

Diese induzierten elektromagnetischen Wirbelströme können als geschlossene Bahnen um die Spule dargestellt werden (Abbildung 2). Der Physiker JAMES PRESCOTT JOULE bewies 1843, dass der elektrische Wirbelstrom eine Erwärmung des Materials bewirkt. Die Regel nach JOULE macht man sich bei der induktiven Erwärmung zunutze und erzeugt eine direkte Wärme im Probenkörper.

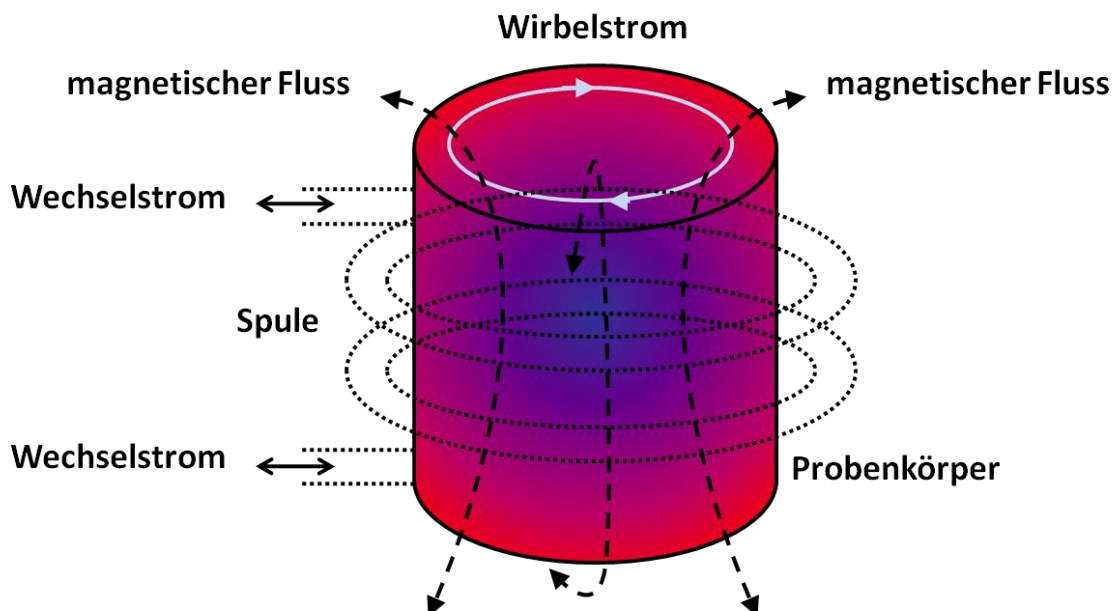


Abbildung 2: Prozess der induktiven Erwärmung am Beispiel eines Probenkörpers und der daraus resultierende magnetische Fluss, angelehnt an [41].

Probenkörper mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit können induktiv erwärmt werden. Als Tiegelmaterialeien können Graphit oder Tantal eingesetzt werden, da diese Materialien mit dem induktiv erzeugten Feld koppeln und zur Erwärmung der Probe führen. Die verwendeten Induktionsöfen bestehen aus einem Hochfrequenz-Generator (Firma Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG, Modell Trumpf TruHeat HF 5010 bzw. Axio 10/450), einem Reaktionsreaktor aus Quarzglas, dem Induktor und Außenkreis. Die Kupferspule ist an die Kühlwasserleitung angeschlossen (mit einer Leistung von 250-300 L·h⁻¹ bei einer Temperatur von 293 K). Der Kühlwasserfluss wird über Schwebekörper-Durchflussmesser mit Magnetschwebekörpern kontrolliert. Der Reaktor ist mit der Schutzgasanlage verbunden, wodurch das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre oder Vakuum ermöglicht wird. Der Reaktor wird mit einem Luftstrom gekühlt. Der Luftkühler befindet sich unterhalb des Reaktors und seine Leistung ist variabel. Die Proben werden im Reaktor so platziert, dass der Tiegel in der Höhe des Induktors liegt, da nur in diesem Bereich die Erwärmung stattfindet. Dies wird umgesetzt, indem der Tiegel auf einem Podest aus Bornitrid positioniert wird, das temperaturstabil ist und bei höheren Temperaturen keine Reaktionen mit dem Tiegelmateriale eingeht. Bei Verwendung von Tantaliegeln wird zusätzlich ein Probenhalter aus Tantal verwendet, um den Tantaliegel vor dem Umfallen zu schützen. Die Temperaturkontrolle wird mit einem Hochtemperatur-Pyrometer, welches Temperaturen ab 1023 K detektiert, gewährleistet. Dieses wird vor der Reaktion eingestellt und mit Hilfe eines Markierlasers auf den Tiegel gerichtet und justiert. Die Steuerung des Hochfrequenz-Induktionsofens ist über ein Programm auf LabView-Basis möglich [42]. Temperaturprogramme können manuell gefahren oder programmiert werden.

Der Aufbau des Hochfrequenz-Induktionsofens ist in Abbildung 3 gezeigt.



Abbildung 3: Aufbau des Hochfrequenzinduktionsofens mit Generator, Spule, Reaktor und Luftkühler.

2.1.3.4 Elektrischer Lichtbogenofen

Ein häufig verwendetes Instrument für klassische Festkörperreaktionen stellt der elektrische Lichtbogenofen dar. Der Aufbau dieser Anlage ist in Abbildung 4 schematisch gezeigt. Mit dieser Apparatur können Reaktionen in kurzer Zeit bei Temperaturen von bis zu 3773 K durchgeführt werden. Das Entstehen des Lichtbogens erfolgt durch Gasentladung zwischen Anode und Kathode, wobei das Gas zwischen den Elektroden teilweise ionisiert und dadurch leitend wird. Die Beschleunigung der Elektronen des Gases erfolgt durch das elektrische Feld. Dieses führt zur Abgabe von kinetischer Energie in Form von Wärme, was durch Kollision mit anderen Teilchen verursacht wird. Die Elektroden bestehen aus einer Anode, einer freibeweglichen Wolframschweißnadel an einer Kupferlanze, und einer Kathode, einem wassergekühlten Kupfertiegel. Die Kathode sowie Anode sind mit einer Stromquelle verbunden, wobei ein handelsüblicher Schweißgleichrichter mit einer Hochfrequenz-Zündvorrichtung (Firma Fronius/Neuhof-Dornborn, Transtig 1600) verwendet wird. Stromstärken von 160 A können mit dieser Technik verwirklicht werden. Die Zündung des Lichtbogens sowie die tatsächliche Stromstärke werden über ein Fußpedal kontrolliert. Durch diesen Prozess kann abhängig vom Probenverhalten während des Schmelzvorgangs die Stromstärke geändert werden. Die Reaktion findet in einem doppelwandigen,

wassergekühlten Reaktor aus Borosilicatglas statt. Während des Aufschmelzvorgangs wird das Innere des wassergekühlten Reaktors mit einem Glasrohr aus Quarzglas geschützt. Der Reaktor ist mit der Schutzgasanlage verbunden, um geeignete Reaktionsbedingungen zu bieten, so kann der Probenraum evakuiert und mit Inertgas gespült werden. Dadurch wird die Synthese unter Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit durchgeführt. Es wird ein Inertgasdruck von 0,7 bis 0,8 bar benötigt, damit ein Lichtbogen erzeugt werden kann.

Die Lichtbogensynthese bietet viele Vorteile, aber auch nicht zu vernachlässigende Nachteile. Zu den Vorteilen gehört zum Beispiel, dass unter günstigen Bedingungen Reaktionstemperaturen von bis zu 3773 K erreicht werden können. Dazu muss die Probe eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, damit der Lichtbogen während der Reaktion mit der Probe und nicht mit dem Kupfertiegel wechselwirkt. Kurze Reaktionszeiten werden durch das Erreichen von hohen Temperaturen möglich. Man erhält zum Beispiel erstarrte Schmelzperlen. Diese Schmelzperlen können dann für die Charakterisierung (z.B. Härtemessungen) verwendet werden.

Als Nachteil ist die fehlende Temperaturkontrolle zu nennen. Das plötzliche Beenden des Stromflusses führt zum Ende des Schmelzvorgangs, welches wiederum zum schnellen Abkühlen der Probe und somit zu Rissen oder im extremen Fall zum Zerspringen der Probe führen kann. Ausgangsstoffe mit niedrigem Siedepunkt und hohem Dampfdruck sind nicht geeignet für die Umsetzung im elektrischen Lichtbogenofen. Verunreinigungen, die beim Aufschmelzen durch Kontakt von Probe und Schweißnadel gebildet werden, sind ebenfalls nicht erwünscht.

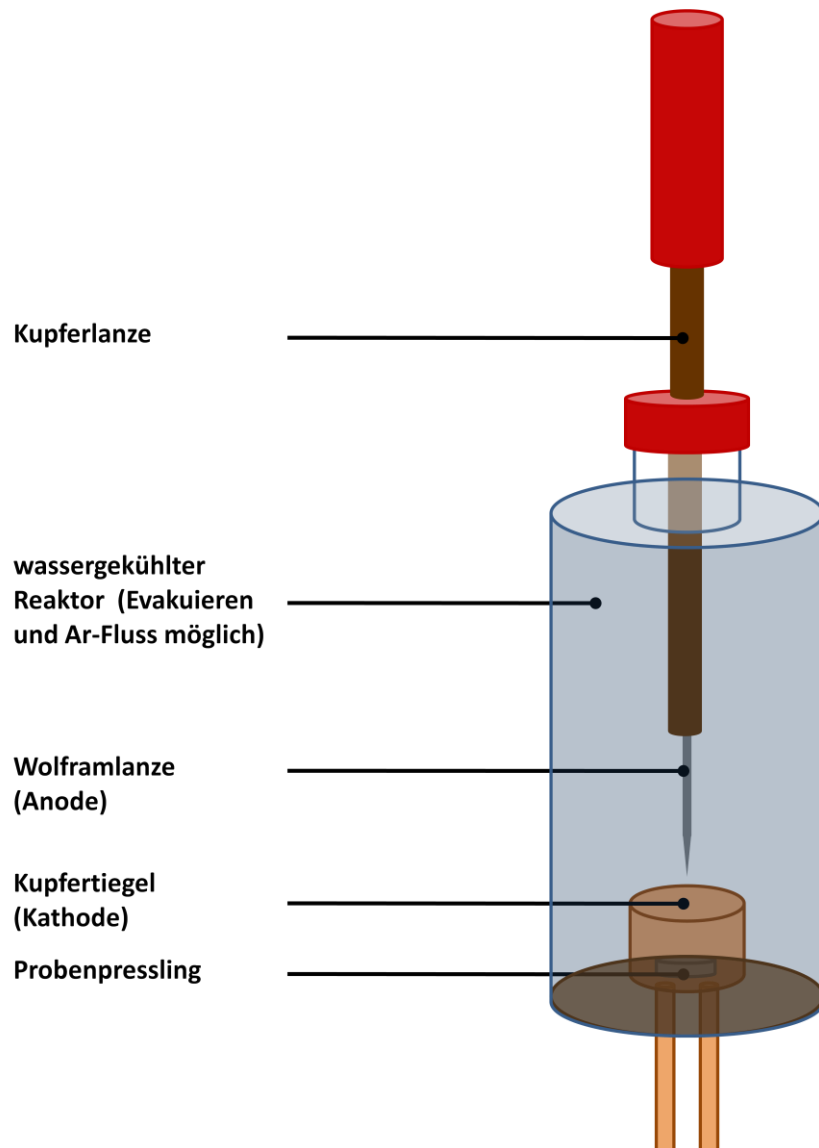


Abbildung 4: Aufbau des verwendeten elektrischen Lichtbogenofens.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Beugungsmethoden

2.2.1.1 Allgemeines

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: X-ray diffraction) erlaubt die Aufnahme von charakteristischen „fingerprints“ von Feststoffen und kann zu einer Identifizierung von Phasen durch Vergleich mit bekannten Reflexmustern aus Datenbanken führen. Außerdem können kristalline Substanzen diffraktometrisch untersucht werden, um ihre Strukturen zu bestimmen. Die Wechselwirkung findet durch Röntgenstrahlung mit den Elektronen des bestrahlten Materials statt.

Die BRAGG'sche Gleichung wurde von den Physikern WILLIAM LAWRENCE BRAGG und WILLIAM HENRY BRAGG formuliert. Diese Gleichung stellt die Beziehung zwischen dem Winkel θ und dem Abstand der Netzebenen d im Kristall dar.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

d : Abstand der Netzebenen

θ : Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

n : Beugungsordnung

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

2.2.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Einige der erhaltenen Einkristalle wurden einer diffraktometrischen Strukturanalyse unterworfen. Für die Probenpräparation wird unter dem Lichtmikroskop ein Kristall ausgewählt. Dieser darf weder verwachsen noch verzwillingt sein. Der gewählte Kristall wird dann mit Kleber an einen Glasfaden und dieser am Probenhalter fixiert. Der Probenhalter hat zylindrische Form. Er wird auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers platziert. Der Kristall wird mit Stellschrauben des Goniometerkopfes befestigt und mit Hilfe einer Kamera so verschoben, dass er im Zentrum des Röntgenstrahls liegt und eine definierte Orientierung aufweist.

Ein Einkristalldiffraktometer IPDS-II (Firma STOE & Cie GmbH, Darmstadt) wurde für die Messungen der Kristalle verwendet. Hierbei wurde mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. Es sind Messungen bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen bis zu 77 K durchführbar. Ein 2-Kreis-Goniometer mit einer Drehbarkeit von $\omega = 180^\circ$ und $\psi = 360^\circ$ ist in das Gerät eingebaut. Der um 45° geneigte Kristall dreht sich um die eigene Achse (ψ -Achse) und kann mit der ω -Achse vor dem Detektor bewegt werden. Der verwendete Detektor war ein Image-Plate-System mit einem Durchmesser von 340 mm und einer maximalen Auflösung von $0,57 \text{ \AA}$. Die Distanz des Detektors zum Kristall kann von 40 bis 200 mm variieren, dies wird automatisch festgelegt. Die somit erhaltenen Messdaten wurden mit dem vom Hersteller herausgegebenen Programm X-Area (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) verarbeitet. Zunächst werden die sogenannten Frames einer Reflexsuche unterzogen, die so

ermittelten Reflexe werden indiziert. Bei der Untersuchung eines Einkristalls sind Punkte auf Linien zu erkennen, wobei jede dieser Linien einer Reihe paralleler, abstandsgleicher Reflexlagen im reziproken Raum entspricht.

Das Program schlägt für die indizierten Reflexe mögliche Elementarzellen vor. Bevor die eigentliche Integration der Reflexe mit der gewählten Elementarzelle gestartet werden kann, müssen bestimmte Parameter (A, B) und EMS (*effective mosaic spread*) optimiert werden. Diese bestimmen die elliptische Form, die zur Integration der Reflexe herangezogen wird. Die Reflexintensitäten sowie der Untergrund werden integriert. Nach Integration der Reflexe kann die Absorptionskorrektur durchgeführt werden. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-Shape [43] vorgenommen. Für die Absorptionskorrektur wird die Form und Größe des Kristalls berücksichtigt. Mit Hilfe der Video-Kamera wird hierzu eine „Start-Gestalt“ bestimmt, die dann optimiert wird. Die zur Absorptionskorrektur angewandte Methode verwendet symmetrieäquivalenten Reflexe und basiert auf dem Programm Habitus [43].

Zur Strukturlösung und -verfeinerung der erhaltenen Atomlagen wurde das Programm SHELX-97 [44] genutzt. Die Güte der Verfeinerung wird über verschiedenen Faktoren wie den GOF (engl.: *goodness of fit*) oder die R-Werte, mit R_1 (konventioneller R-Wert) und wR_2 (gewichteter R-Wert), ausgedrückt. Die Definition dieser Gütewerte geben die folgenden Gleichungen her [35]. Die Restelektronendichte soll minimal werden und die anisotropen Auslenkungsparameter sollen sinnvolle Werte ergeben.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)}{m - n}}$$

- F_o : beobachteter Strukturfaktor
 F_c : berechneter Strukturfaktor
 w : Gewichtungsfaktor
 m : Zahl der Reflexe
 n : Zahl der verfeinerten Reflexe

2.2.1.3 Pulverdiffraktometrie

Die diffraktometrischen Messungen der Pulverproben wurden mit den Diffraktometern STADI P (Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) durchgeführt. Das Verfahren, das hierbei angewandt wurde, heißt Debye-Scherrer-Methode (Abbildung 5), bei der in Transmission gemessen wird. Die Präparation der Proben erfolgte unterschiedlich, um probenspezifische strukturelle Information zu erhalten:

Zum einen wurde das Pulver auf einen flachen Probenträger präpariert und zum anderen in eine Kapillare gefüllt. Der flache Probenträger oder die Kapillare wurden in der Mitte eines Messkreises, senkrecht zum Röntgenstrahl, platziert und vor der Messung zur Rotation gebracht. Der Detektor fährt die vorher eingestellten Winkelbereiche des θ -Kreises um die sich drehende Probe ab.

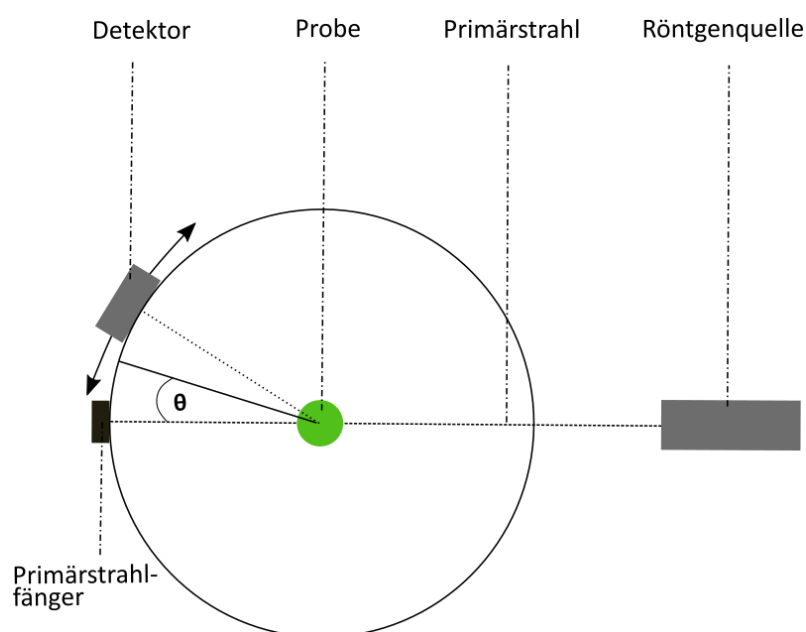


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messanordnung bei Debye-Scherrer-Geometrie.

Das kristalline Pulver besteht aus vielen kleinen Kristalliten, die statistisch so orientiert sind, dass die Netzebenen zufällig im Raum verteilt sind und die BRAGG'sche Reflexionsbedingung für alle Netzebenen erfüllt ist. Monochromatische $Cu_{K\alpha,1}$ - oder $Mo_{K\alpha,1}$ -Strahlung wird für die Messungen genutzt. Die Information der Intensitäten der Reflexe und Beugungswinkel wurde für die Messungen mit Kupferstrahlung mittels Mythen-Detektor und für die mit Molybdänstrahlung via ortsempfindlichem Detektor (PSD, engl.: *position sensitive detector*) erfasst. Die detektierte Röntgenstrahlung wurde als Diffraktogramm dargestellt und ausgewertet. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurden auch Daten, die in Datenbanken [45] hinterlegt sind, verwendet. Die gemessenen Reflexe wurden mit literaturbekannten verglichen (Programm WinX^{POW} [46]). Die Diffraktogramme wurden auf Phasenreinheit überprüft. Zur qualitativen sowie quantitativen Analyse der erhaltenen Daten wurde das Programm TOPAS [47] verwendet.

Der Erhalt von Informationen über die magnetische Struktur eines Stoffes ist mit Neutronenbeugung möglich. Die Neutronen, die für Neutronenbeugungsexperimente genutzt werden, werden in Kernreaktoren oder Spallationsquellen erzeugt.

Neutronenstrahlen werden am Atomkern gestreut und wechselwirken mit dem magnetischen Moment der Elektronen. Aufgrund des magnetischen Moments des Neutrons kann zusätzlich zur Atomanordnung die magnetische Ordnung aufgeklärt werden [48, 49].

Das Diffraktometer hat einen vertikal fokussierten Graphitmonochromator und einen Multidetektor aus 800 BF_3 -Zellen, welcher einen Bereich von $80^\circ/2\theta$ abdeckt. Die Wellenlänge kann zwischen 2,43 und 5,5 Å variieren, wobei eine häufig verwendete Wellenlänge 2,43 Å beträgt. Der Ausstrahlwinkelbereich beträgt 3 bis $105^\circ/2\theta$, in diesem Bereich kann die Probe mit $0,02^\circ$ -Schritten abgefahren werden. Die hohe Empfindlichkeit des Multidetektors gestattet es, strukturelle und magnetische Beugungsphänomene als Funktion externer Parameter wie Temperatur, Druck usw. aufzunehmen [50]. Der Aufbau des Diffraktometers ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

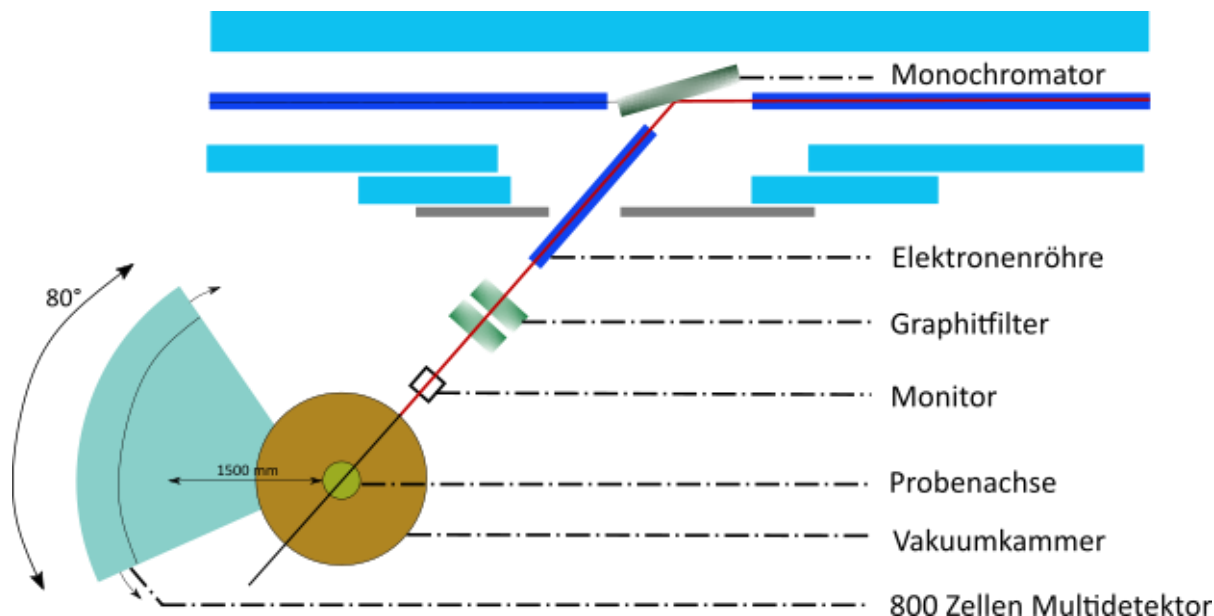


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Zweiachsen-Neutronendiffraktometers G4.1. Angelehnt an [50].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Neutronenbeugungsexperimente im Laboratoire Léon Brillouin-Orphée French Neutron Facility (LLB-Orphée) in Saclay, Frankreich durchgeführt. Die Neutronendaten wurden am G4.1, einem Zweiachsendiffraktometer PYRRHIAS aufgenommen. Der Temperaturbereich von 400 bzw. 300 K bis 1,5 K wurde in Schritten von 25 K abgefahren, die Diffraktogramme wurden mit einer Wellenlänge von $2,43 \text{ \AA}$ aufgezeichnet.

2.2.1.4 RIETVELD-Anpassung und -Verfeinerung

Die aus den Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Programmen TOPAS [47] bzw. GSAS II [51] ausgewertet. Die bei diesen Programmen angewandte Methode ist auf den Physiker HUGO RIETVELD zurückzuführen [52]. Die Grundidee dieses Verfahrens ist die Anpassung einer mathematischen Funktion an das gemessene Diffraktogramm und die Verfeinerung des Strukturmodells basierend auf dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate.

Für eine Strukturverfeinerung muss ein Diffraktogramm, welches aus experimentellen Daten erhalten wird, und ein theoretisches Strukturmodell, beispielsweise aus der ICSD-Datenbank (engl.: *Inorganic Crystal Structure Database*) [53], vorliegen. Ausgehend von diesem Modell wird das Pulverdiffraktogramm angepasst. Es werden instrumentelle und strukturelle

Parameter optimiert, um das Diffraktogramm anzupassen bzw. die Struktur zu verfeinern. Ein optimales Ergebnis wird erst dann erhalten, wenn zwischen dem gemessenen Diffraktogramm und dem auf Basis des Strukturmodells berechneten keine bemerkbaren Unterschiede auftauchen. Die Verfeinerungsschritte werden so lange wiederholt, bis die Differenz zwischen der experimentellen und der berechneten Kurve minimal ist. Eine Aussage über die Qualität der Anpassung wird durch die Gütewerte erhalten, wie in den nachfolgenden Gleichungen wiedergegeben. Der *GOF* (engl.: *goodness of fit*) entspricht dem Verhältnis zwischen R_{wp} (engl.: *weighted profile*) und R_{exp} (engl.: *expected*) [49, 54]. Wenn die Kristallstrukturen aller im Diffraktogramm erfassten Phasen bekannt sind, können die Phasenanteile durch RIETVELD-Anpassung bestimmt werden.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i \cdot y_{io}^2}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i \cdot y_{io}^2}}$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

- i : i -ter Schritt
- y_{io} : beobachtete Intensität an Ort i
- y_{ic} : berechnete Intensität an Ort i
- w_i : Wichtungsfaktor $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$
- σ : Standardabweichung
- N : Anzahl der Beobachtungen
- P : Zahl der freien Parameter

Bei der Anpassung der aus den Beugungsexperimenten erhaltenen Information spielen fünf Parameter eine große Rolle: die Position, Breite, Asymmetrie, Form und Intensität der Reflexe. Für jede Messung müssen diese Werte angepasst werden. Die genannten Parameter hängen von verschiedenen Faktoren ab. Die Reflex-Position hängt von apparatespezifischen Größen wie der verwendeten Strahlungsquelle ab. Ebenfalls hat die Nullpunktverschiebung einen Einfluss auf die Reflex-Position. Die Reflex-Form wird durch die LORENTZ- oder GAUSS-Funktionen oder eine Kombination aus beiden beschrieben. Die Reflex-Breite kann in Zusammenhang mit der Kristallitgröße oder dem sogenannten „strain“ stehen. Der PAWLEY-Fit basiert auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

2.2.1.5 Elektronenbeugung

Im Transmissionselektronenmikroskop kann die Beugung von Elektronen an kristallinen Proben genutzt werden, um Strukturinformationen zu erhalten. Der Strahlengang ist in Abbildung 10 dargestellt, im Vergleich zum Abbildungsmodus wird der Elektronenstrahl über eine Zwischenlinse verändert. Die Feinbereichsblende, auch SAED- oder SAD-Blende (engl.: *selected area electron diffraction*) genannt, dient zur Einschränkung des untersuchten Probenbereichs. Somit kann die Kristallinität der Probe an einer bestimmten Stelle ermittelt werden, mit den Reflexen können vorhanden Phasen identifiziert werden [49, 55].

2.2.2 Abbildende Methoden

2.2.2.1 Einführung

Über mikroskopische Verfahren können für das bloße Auge nicht sichtbare Objekte sichtbar gemacht werden, z. B. im Lichtmikroskop. Das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops ist im Vergleich zu dem des Elektronenmikroskops geringer, da die Wellenlänge von sichtbarem Licht in einem Bereich von 10^{-5} bis 10^{-8} m und die von Elektronen in einem Bereich von 10^{-8} bis 10^{-10} m liegen. Somit haben die Elektronen eine höhere Energie und mit ihnen kann im Hochvakuum eine Auflösung bis in den Bereichen von Nanometern realisiert werden. Die Elektronenmikroskopie erlaubt die Beobachtung unterschiedlicher Charakteristika wie Struktur, Topologie oder Morphologie. Je nachdem, ob in Transmission gemessen oder gerastert wird, können Aussagen durch die direkte Abbildung der Probe oder den Kontrast

getroffen werden. Die Verfahren heißen Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie. Durch verschiedene Wechselwirkungen mit der Probe können Elektronen mit unterschiedlichem Informationsgehalt detektiert werden (Abbildung 7). In Kombination mit der Elektronenmikroskopie werden die Methoden der energiedispersiven Röntgenspektroskopie, wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie und Elektronen-Energieverlustspektroskopie eingesetzt.

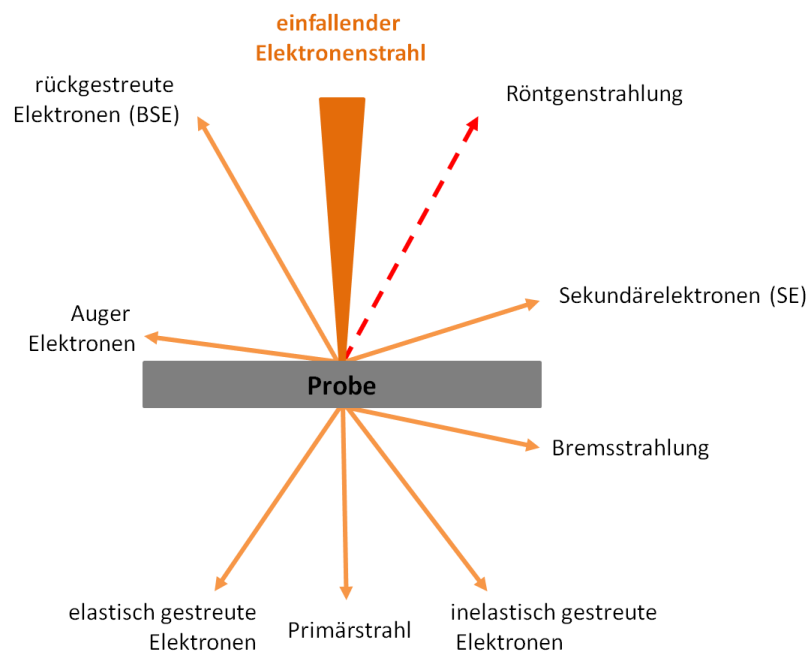


Abbildung 7: Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit einer Probe und die daraus resultierenden Elektronen.

2.2.2.2 Digitalmikroskopie

Mittels digitalem Lichtmikroskop sind Vergrößerungen von 100:1 bis 1000:1 erreichbar. In Abhängigkeit von der Probenbeschaffenheit kann über Funktionen wie Hell-Dunkelfeld-Anpassung, Tiefenschärfenoptimierung und Inteferenzanalysator die Qualität der aufgenommenen Bilder verbessert werden. Ein Interferenzanalysator stellt die Streuung des Lichtes am Kristall durch Helligkeitsunterschiede ein. Das Lichtmikroskop wird über eine computergesteuerte Einheit bedient, wobei der Kontrast, die Lichtverhältnisse und Belichtungsform eingestellt und verändert werden können. Es wurde ein Digitalmikroskop der Firma KEYENCE (Typ VHX-500F) verwendet.

2.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Eine bekannte abbildende Methode stellt die Rasterelektronenmikroskopie (REM oder SEM, engl.: *scanning electron microscopy*) dar. Mit diesem Verfahren kann die Morphologie von Partikeln untersucht werden. Durch Abrastern der Probenoberfläche mit Elektronen kann das Bild aufgezeichnet werden. Eine 10- bis 10^5 -fache Vergrößerung der Oberfläche ist mit dem REM zu verwirklichen. Die Elektronenquelle besteht aus einer Wolfram-Glühkathode und der entsprechenden Anode. In Abhängigkeit von der Spannung beträgt die Energie der Elektronen bis zu 30 keV. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe von elektromagnetischen Spulen gebündelt und auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Es kommt zur Wechselwirkung von Elektronen und Materie und es werden Sekundärelektronen freigesetzt. Diese Elektronen werden dann über geeignete Detektoren aufgezeichnet. Der Strahlengang der Rasterelektronenmikroskopie ist in Abbildung 8 gezeigt.

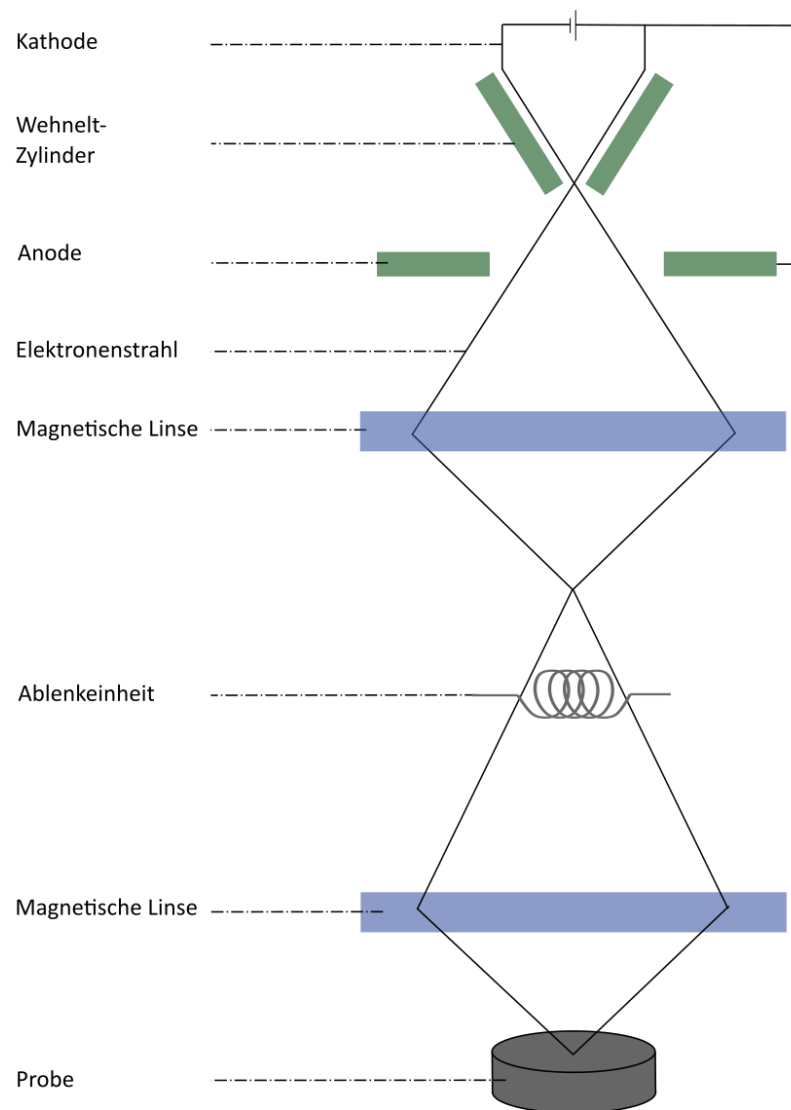


Abbildung 8: Strahlengang bei der Rasterelektronenmikroskopie. Angelehnt an [56].

Für die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde das Gerät JEOL JSM-6400 genutzt. Die Proben wurden auf Kohlenstofffolien präpariert. Pulverproben wurden möglichst homogen und mittig auf dem Probenträger fixiert. Beim Vorliegen eines Kristalls wurde dieser mit einer Fläche mittig befestigt.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS oder EDX, engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ist eine analytische Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung. Der Elektronenstrahl regt einzelne Elektronen aus kernnahen Schalen zum Austritt an. Elektronen aus höheren Schalen relaxieren in die kernnahen Löcher und geben dabei Röntgenstrahlung ab. Für jedes Element sind unterschiedliche Übergänge zwischen

Energieniveaus mit unterschiedlich hoher Wahrscheinlichkeit möglich, sodass die detektiert Röntgenquanten die nach einem Übergang frei werden, elementspezifisch sind. Hier wurde ein Siliciumdetektor (Firma EDAX Inc.) verwendet.

2.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine geeignete Methode zur Analyse der Strukturen auf atomarer Ebene und der Defekte stellt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, engl.: *transmission electron microscopy*) dar. Es können auch Informationen über die Phase und ihre kristallographischen Daten erhalten werden. Die Auflösungsgrenze liegt bei 10^{-2} nm. Die Abbildung der Aufnahmen kann im Hellfeld oder Dunkelfeld erfolgen. Für Hellfeldaufnahmen wird der Primärstrahl und für Dunkelfeldaufnahmen der gestreute Elektronenstrahl genutzt. Der Aufbau des Gerätes sowie der Verlauf des Strahlengangs im Transmissionselektronenmikroskop ist in Abbildung 9 und 10 dargestellt.

Die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM, engl.: *scanning transmission electron microscopy*) ist eine besondere Variante, wobei ABF (engl.: *annular bright-field*) und HAADF (engl.: *high-angle annular dark-field*) bekannte Methoden sind.

Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde die STEM-Methode verwendet. Hierfür wurde die Probe mit Hilfe eines Partikel-Dispergiergerätes auf das löchrige, kohlenstoffüberzogene Kupfernetzchen gebracht. Eine Kondensorlinse von $50\text{ }\mu\text{m}$ wurde verwendet. Die Kameralänge betrug 6 cm und die STEM-Apertur 3 mm. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur und bei 1043 K statt, um temperaturabhängige Veränderungen zu analysieren.

Das für diese Messungen verwendete Mikroskop ist ein JEOL ARM 200F mit $U_B = 120\text{ kV}$ und einer maximalen Auflösung von $1\text{ }\text{\AA}$.

Elektronenquelle
(Elektronenkanone)

Kondensorsystem

Objektivlinsensystem
und Probenhalter

Projektionssystem

Sichtschirm

Kamerakammer

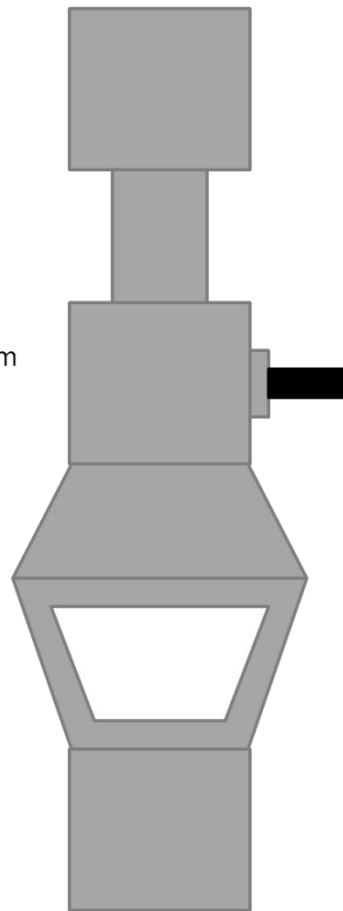


Abbildung 9: Schematischer Aufbau und Abbildung des verwendeten Transmissionselektronenmikroskops.

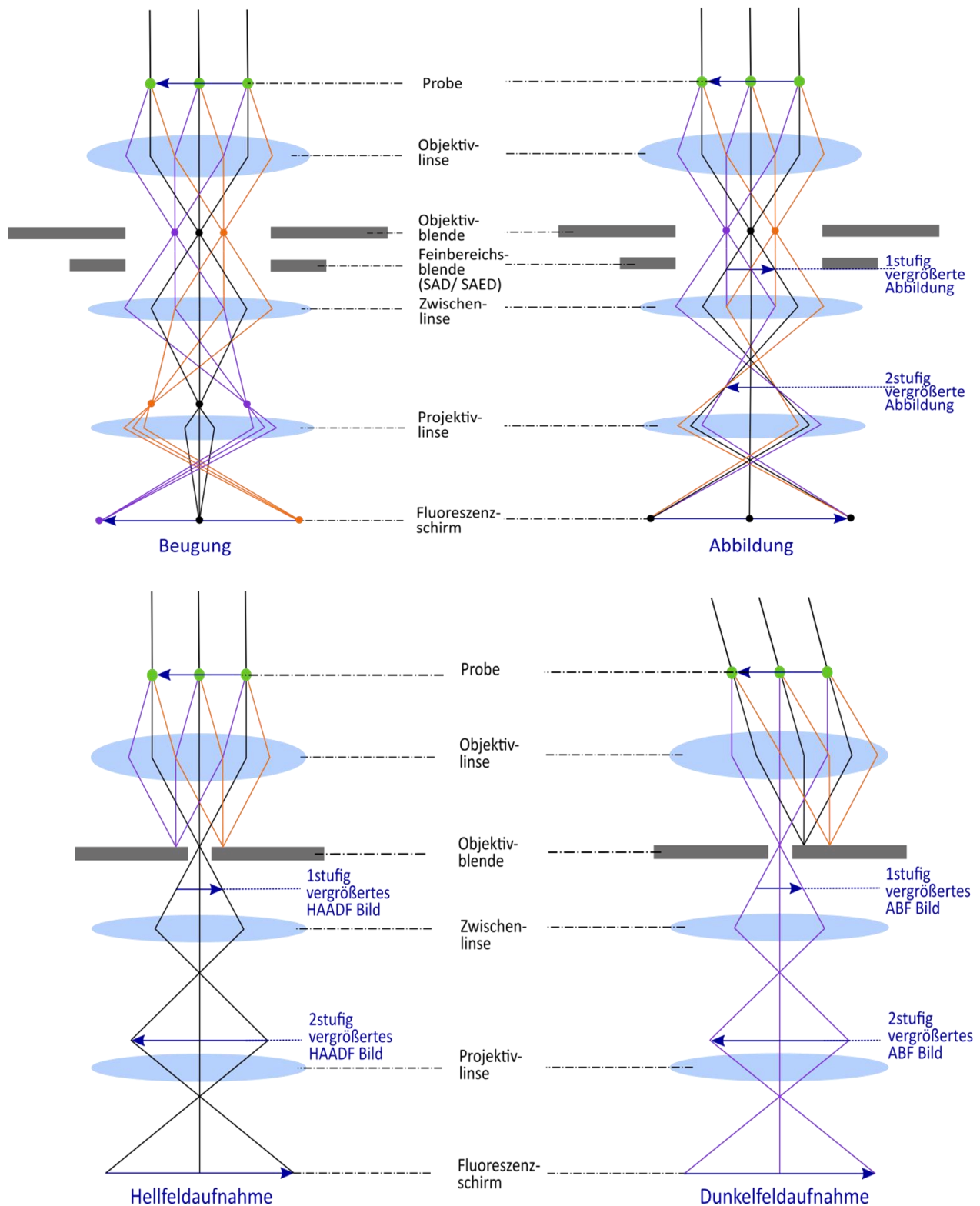


Abbildung 10: Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop im Beugungs- (links oben) und Abbildungsmodus (rechts oben) und die Aufnahme der resultierenden Abbildung in Abhängigkeit von der detektierten Elektronenstrahlung. Projektion im Hellfeld (links) und Dunkelfeld (rechts). Angelehnt an [26].

2.2.3 Thermische Analyse

2.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die dynamische Differenzkalorimetrie wurde ein Wärmestromkalorimeter eingesetzt. Der Aufbau ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt. Bei dieser Messmethode wird die Differenz der Energiezufuhr vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Referenz als Funktion der Temperatur gemessen. Die Probe und die Referenz, die sich in dem Kalorimeter befinden, werden einem definiertem Temperaturprogramm unterzogen. Dabei werden Änderungen des Wärmestroms mit Thermoelementen gemessen, die sich direkt unter den Referenz- und Probentiegeln befinden und in Differenz geschaltet sind [57].

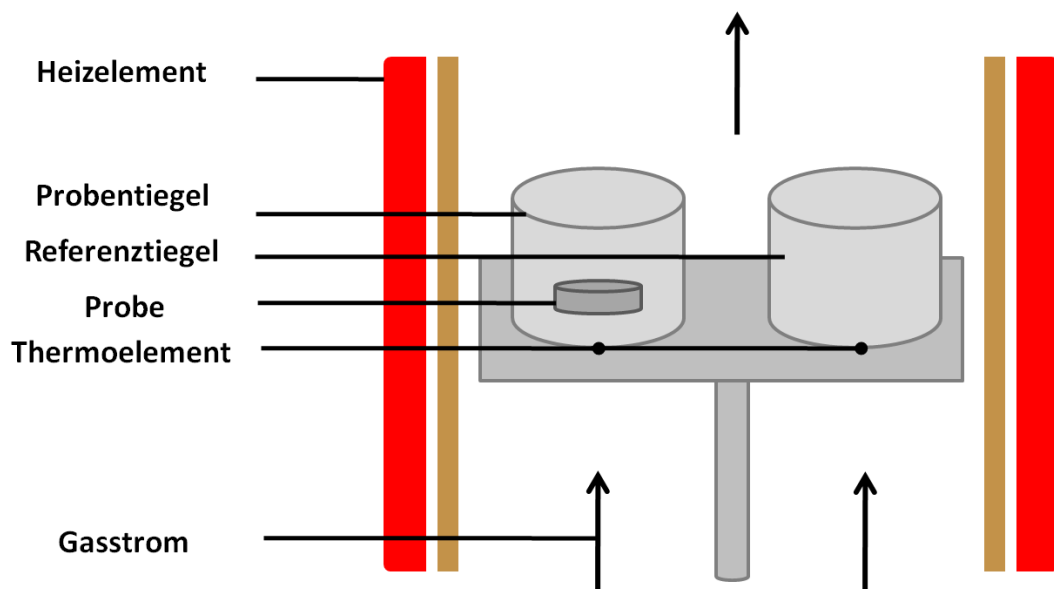


Abbildung 11: Schematische Darstellung der DSC-Probenkammer.

Dadurch können exo- und endothermen Reaktionen unterschieden, Aussagen über die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge getroffen und Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Somit können Phasenumwandlungen, Schmelz-, Glasübergangs- und Kristallisationsreaktionen u.a. analysiert werden.

Die Messungen wurden an dem Gerät STA 449 F3 Jupiter® der Firma Netzsch gemacht. Die Proben wurden in Bornitridtiegeln unter Argon-Atmosphäre einem probenspezifischen Temperaturprogramm unterzogen.

2.2.3.2 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärme oder Wärmekapazität gibt an, wie viel Energie ein Material bei einer Temperaturänderung aufnimmt oder abgibt. Experimentell wird die Messung der Wärmekapazität bei konstantem Druck (c_p) durchgeführt [58].

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}; c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}$$

- C : spezifische Wärmekapazität
 c_p : Wärmekapazität, bei konstantem Druck
 Q : Wärme
 T : Temperatur
 m : Masse

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung von c_p erfolgt über die Drei-Stufen-Methode. Bei dieser Methode werden drei Messungen aufeinanderfolgend durchgeführt: Die erste Messung erfolgt zur Bestimmung der Grundlinie, wobei der leere Proben- und Referenztiegel mit Deckel gemessen werden. Im zweiten Schritt wird eine Kalibriermessung einer Probe mit bekannter spezifischer Wärmekapazität (Saphir) durchgeführt. Im letzten Schritt wird dann die Probe gemessen, um die Wärmekapazität zu bestimmen. Im allgemeinen wird die spezifische Wärmekapazität einer Probe im Vergleich zu c_p von Saphir gemessen [57, 59]. Dieser Zusammenhang wird in der nachfolgenden Gleichung wiedergegeben.

$$c_{p, \text{ Probe}} = \frac{m_{\text{Saphir}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{\varphi_{\text{Probe}} - \varphi_0}{\varphi_{\text{Saphir}} - \varphi_0} \cdot c_{p, \text{ Saphir}}$$

- $m_{\text{Probe/Saphir}}$: Masse der Probe bzw. der Saphirscheibe
 $\varphi_{\text{Probe/Saphir}}$: Wärmestrom aus der Probenmessung bzw. der Saphirmessung
 $c_{p, \text{ Probe/Saphir}}$: Wärmekapazität der Probe bzw. der Saphirscheibe
 φ_0 : Wärmestrom der Korrekturmessung

Die c_p -Messungen bieten Vorteile für die Untersuchungen von Materialien, bei denen Phasenübergänge zweiter Ordnung stattfinden. Da magnetische Übergänge zu dieser Klasse gehören, wurden für einige der in dieser Arbeit untersuchten Proben Wärmekapazitätsmessungen gemacht.

2.2.4 Magnetismus

2.2.4.1 Magnetische Anisotropie

Die Abhängigkeit der freien Energie eines ferromagnetischen Materials von der Richtung seiner Magnetisierung wird magnetische Anisotropie genannt. In anisotropen Materialien ist der energetisch günstige Zustand derjenige, bei dem das magnetische Moment entlang der sogenannten „easy axis“ ausgerichtet ist. Diese Ausrichtung erfolgt, wenn ein magnetisches Feld angelegt wird. Es werden verschiedene Anisotropietypen unterschieden: magnetokristalline Anisotropie, Größe- und Formanisotropie und magnetoelastische Anisotropie.

In dieser Arbeit wird die magnetokristalline Anisotropie näher untersucht und detaillierter beschrieben. Die magnetische Anisotropie spiegelt sich in den unterschiedlichen Verläufen der Magnetisierungskurven wider, die in Abhängigkeit von verschiedenen kristallographischen Richtungen gemessen werden. Das Erreichen der Sättigungsmagnetisierung kann in Abhängigkeit der kristallographischen Achsen unterschiedlich sein. Die Ursache für dieses Phänomen ist auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Die Energie, die aufgewendet wird um die Spins von der „easy direction“ hin zur „hard direction“ zu rotieren, wird magnetokristalline Anisotropieenergie genannt. Diese Energie wird benötigt, um die Spin-Bahn-Kopplung zu kompensieren [60].

2.2.4.2 Vibrating Sample Magnetometer

Das VSM (engl.: *Vibrating Sample Magnetometer*) ist ein Gerät, welches zur Messung der magnetischen Eigenschaften eines Materials in Abhängigkeit vom Magnetfeld, der Temperatur oder des Winkels dient. Die Probe wird oszilliert und die induzierte Spannung wird gemessen. So können die Veränderungen des magnetischen Flusses erfasst werden [61].

Das zu untersuchende Material wird am Ende eines Probenhalters befestigt. Der Schwingungsmittelpunkt der Probe wird auf das vertikale Zentrum der sogenannten Pickup-Spulen eingestellt. Die in Schwingung versetzte Probe führt zur Änderung des magnetischen Feldes. Die synchrone Detektion der Schwingung und der Änderung des magnetischen Flusses beeinflusst die induzierte Spannung in der Pickup-Spule. Dies wird mittels des Lock-in-Moduls detektiert. Die Kalibrierung des VSM erfolgt mit einem bekannten Referenzmaterial vor der eigentlichen Messung. Der Aufbau des Magnetometers ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

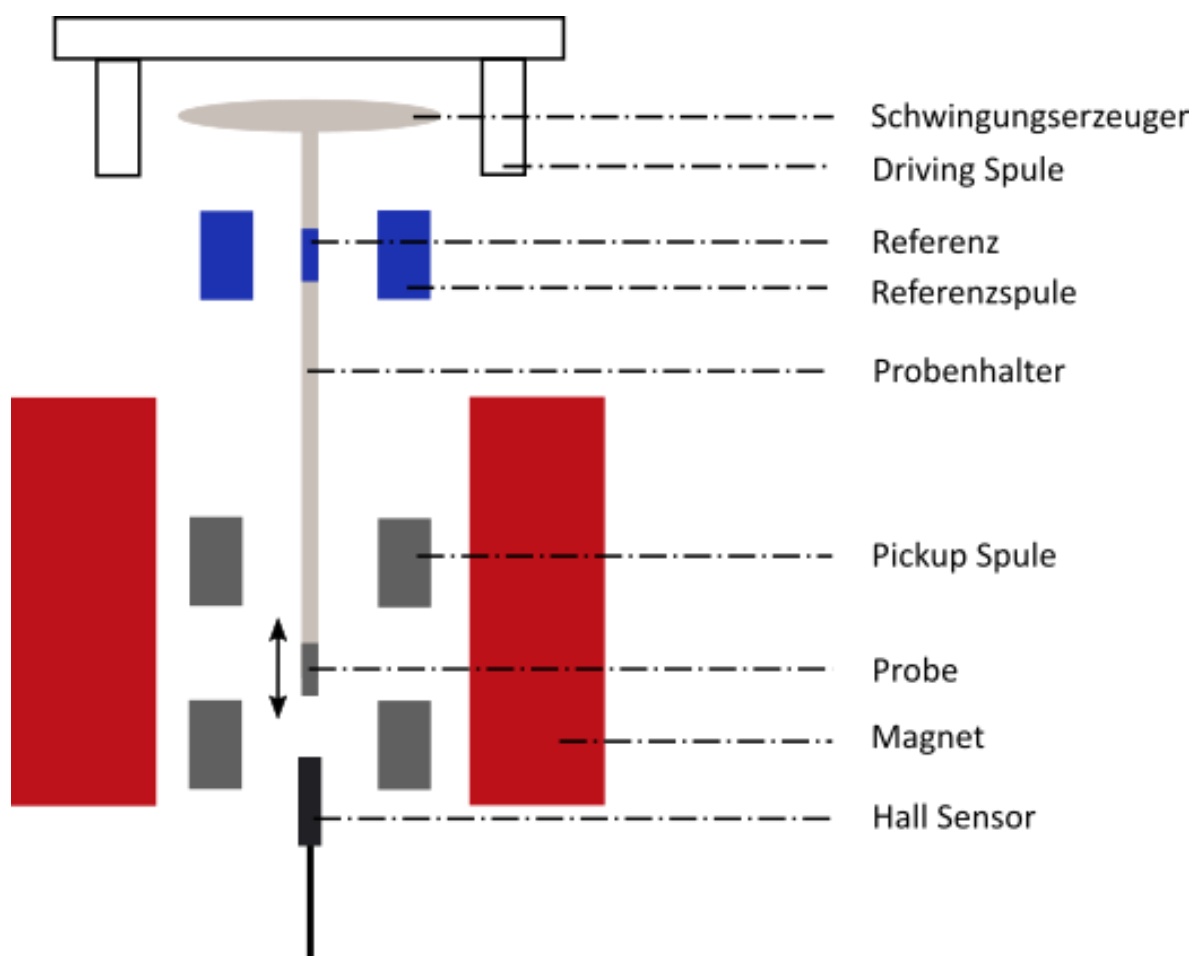


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample-Magnetometers.

Mit dem Instrument LakeShore Vibrating Sample Magnetometer wurden die $M(T)$ - und $M(H)$ -Messungen für diese Arbeit durchgeführt, wobei Magnetfelder von ± 2 T angelegt und Temperaturen von 77 bis 1273 K erreicht werden konnten.

2.2.4.3 Physical Property Measurement System

Das Instrument PPMS (engl.: *Physical Property Measurement System*) vereint Messinstrumente für mehrere Eigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit, der Magnetismus sowie die Transporteigenschaften können analysiert werden. Hierbei wird ein Temperaturbereich von 1,9 bis 400 K abgedeckt. Die Stärke des Magnetfeldes umfasst bis zu ± 14 T. In dieser Arbeit wurde ein QD 14T PPMS-Gerät verwendet.

2.2.5 Härte

Die Härte ist eine physikalische Eigenschaft, eine sogenannte Werkstoffeigenschaft. Sie beschreibt den mechanischen Widerstand des Probenkörpers gegen einen Prüfkörper, der mit einer bestimmten Kraft eindringt. Neben der Härte existiert die Festigkeit, die mit der Härte korreliert. Als Festigkeit versteht man die Widerstandsfähigkeit eines Stoffes gegenüber Verformungen. OLIVER und PHARR haben die physikalischen Zusammenhänge untersucht und beschrieben [62]. Ein Material wird als superhart klassifiziert, wenn es eine Vickers-Härte ≥ 40 GPa aufweist.

Relevant für Aussagen zur Härte sind das Schermodul (engl.: *shear modulus*), das Elastizitätsmodul (engl.: *young's modulus* oder *elastic modulus*) und das Kompressionsmodul (engl.: *bulk modulus*). Das Schermodul gibt Auskunft über die elastische Scherung eines Körpers. Das Elastizitätsmodul beschreibt den Zusammenhang von Dehnung und Spannung. Die Verformung eines Körpers ist mit linear elastischem Verhalten verbunden. Das Kompressionsmodul gibt die notwendige Druckänderung bei Veränderung des Volumens wieder.

Über die Eindringtiefe eines Prüfkörpers, der in die Oberfläche der Probe eingedrückt wird, wird die Härte bestimmt. Es gibt verschiedene Messmethoden die nach ROCKWELL, MARTENS, KNOOP, BRINELL und VICKERS benannt sind. Verschiedene Eindringkörper werden bezüglich der Geometrien unterschieden, beispielsweise die vierseitige Pyramide, die Kugel, der Kegel und die dreiseitige Pyramide. Das für die Prüfkörper am häufigsten verwendete Material ist Diamant, jedoch werden auch gehärteter Stahl oder Hartmetalle benutzt. Die Absenkgeschwindigkeit, Last bzw. Kraft, die auf die Probe ausgeübt wird, und die Belastungszeit, werden über eine Belastungseinheit kontrolliert. Der Eindruck durch die

Härtemessung wird senkrecht, stoß- und schwingungsfrei auf der Probe verwirklicht. Nach Entladen der Kraft werden aus den Diagonalen des Eindrucks Größen wie die Härte, das Elastizitätsmodul und das Kompressionsmodul errechnet [62, 63].

Damit sich eine Probe für die Härtemessung eignet, wird eine ebene Oberfläche erzeugt. Dies wird erreicht, indem die Probenoberfläche geschliffen und poliert wird. Die halbierten Schmelzperlen werden mit Crystalbond (Buehler, Crystalbond 509 Clear), einem thermoplastischem Polymer mit einer Schmelztemperatur von 329 K, welches sich sehr gut für das Schneiden, Schleifen oder Polieren eingebetteter Proben eignet, auf einem geeigneten Probenträger befestigt. Die Halbkugel wird von beiden Seiten mit Schleifpapier glatt geschliffen, dann mit kleineren Körnungen (180 bis 600) und Diamantpaste (Buehler, Metadi II, 6 und 1 micron) poliert. Zwischen jedem Poliervorgang wird die Probenoberfläche im Ultraschallbad von Resten befreit. So wird eine glatte und saubere Oberfläche der Probe erhalten. Die für die Härtemessung vorbereitete Probe wird auf dem sogenannten Puk, einem Probenträger für die Messung der Härte, mittels Crystalbond fixiert. Mit Hilfe eines Mikroskops wird auf die Oberfläche des Prüfkörpers fokussiert.

Für jede Probe wurden vier bis neun Eindrücke durchgeführt, wobei die Absenkgeschwindigkeit des Prüfkörpers 10 nms^{-1} betrug, die Kraft 500 mN und die Belastungsdauer 10 s. Die Messungen dauerten, abhängig davon, wie viele Eindrücke durchgeführt und Proben untersucht wurden, bis zu zwölf Stunden. Es wurde das Gerät Nano Indenter G200 von Keysight Technologies verwendet.

2.2.6 Pyknometrische Dichtebestimmung

In dieser Arbeit wurden pyknometrische sowie kristallographische Dichten bestimmt.

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \rho_{krist} = \frac{m_{EZ}}{V_{EZ}}$$

ρ : Dichte

m : Masse der Probe

V : Volumen der Probe

V_{EZ} : Volumen der Elementarzelle

Zur Bestimmung der pyknometrischen Dichte wurden die zu untersuchenden Proben in die Probenkammer eines Gas-Pyknometers der Firma Micrometrics (Typ Accu Pyc 1340 Helium) überführt. Pulverförmigen Proben wurden untersucht. Die Proben wurden in der Probenkammer gasdicht verschlossen. Unter konstantem Druck und konstanter Temperatur strömte Helium in die Kammer. Eine zweite gasdichte Kammer wurde anschließend durch Öffnen eines Ventils mit Helium geflutet. Über den Druckunterschied vor und nach dem Öffnen des Ventils kann das Volumen der Probe bestimmt werden, da die Größen der beiden Kammern bekannt sind. Dieser Prozess wurde pro Probe zehn Mal wiederholt und der Mittelwert aus diesen Daten gebildet.

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur

3.1.1 Kristallstrukturen von Verbindungen im System Mn-B

Es sind sechs binäre Verbindungen in dem System Mangan-Bor bekannt. Sie unterscheiden sich in der Zusammensetzung und der Struktur, sowie den unterschiedlichen Baueinheiten der Boratome [64, 65]. In Tabelle 1 sind die bekannten binären Verbindungen mit den zugehörigen kristallographischen Informationen aufgelistet.

Tabelle 1: Kristallographische Daten von Verbindungen im System Mangan-Bor.

Mn-B	Raumgruppe	Gitterparameter				$\rho/\frac{g}{cm^3}$	Quelle
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$		
Mn ₂ B	<i>Fddd</i>	14,54	7,291	4,208	-	7,19	[66]
	<i>I4/mcm</i>	5,148	-	4,208	-	7,19	[64]
MnB	<i>Cmcm</i>	3,023	7,675	2,956	-	6,364	[19]
	<i>Pnma</i>	5,56	2,977	4,145	-	6,37	[64]
Mn ₃ B ₄	<i>Immm</i>	3,032	12,86	2,96	-	5,99	[64]
MnB ₂	<i>P6/mmm</i>	3,005	-	3,038	-	5,35	[67]
MnB ₄	<i>P2₁/c</i>	5,898	5,373	5,511	122,63	-	[68]
	<i>Pnnm</i>	4,635	5,352	2,934	-	-	[36]
MnB _{~23}	<i>R$\bar{3}$m</i>	10,991	-	23,996	-	-	[65]

Abbildung 13 zeigt das Phasendiagramm des Mn-B-Systems mit den oben beschriebenen Verbindungen.

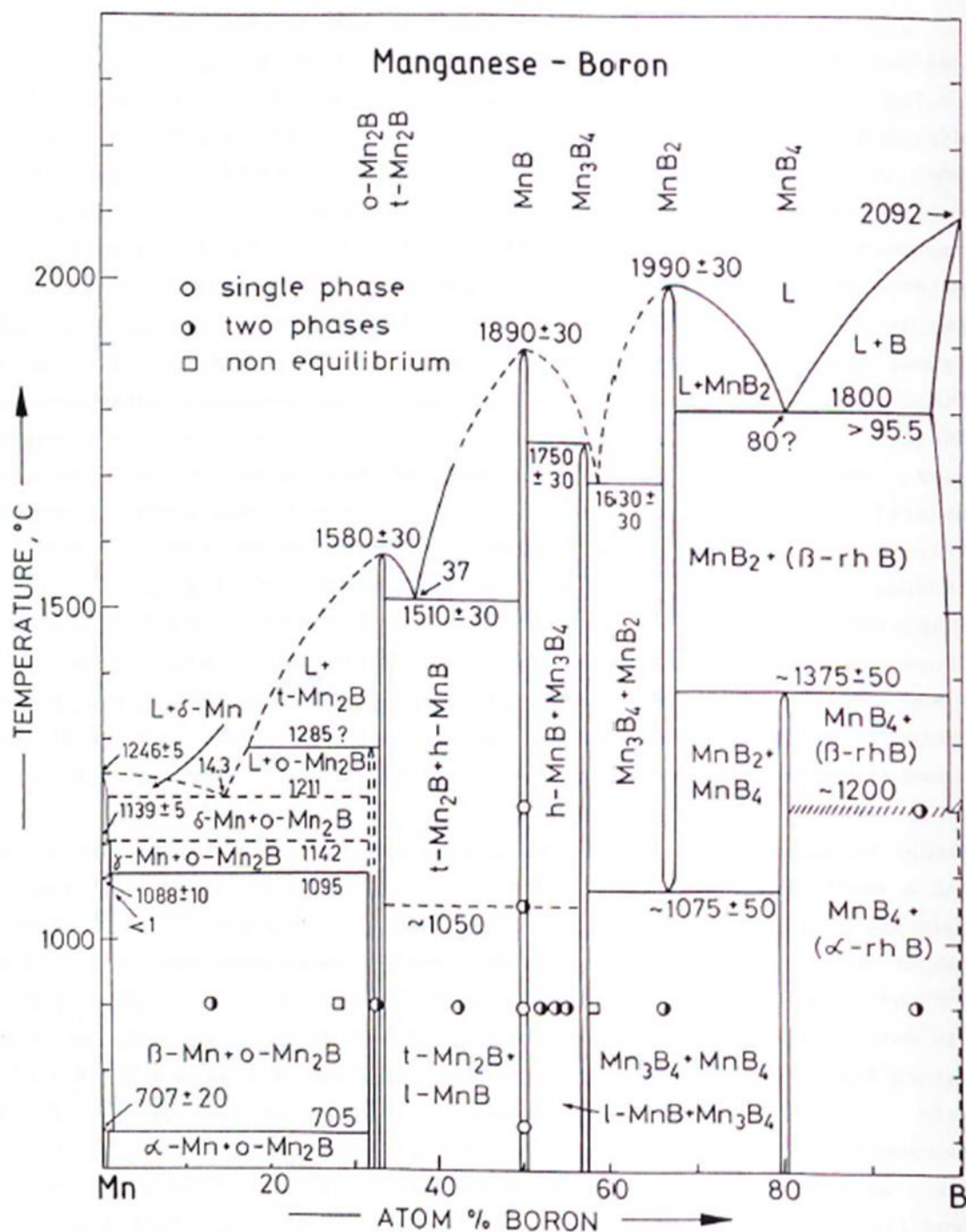


Abbildung 13: Phasendiagramm des Systems Mangan-Bor [19].

Manganboride lassen sich in borreiche und metallreiche Verbindungen unterteilen. Metallreiche Manganboride sind MnB und Mn₂B, letzteres kommt im tetragonalen und im orthorhombischen Kristallsystem vor. Die borreichen Verbindungen dieser Klasse sind MnB₄ und MnB_{~23}, die metallischen Mn₃B₄, MnB₂ und liegen in den in Tabelle 1 aufgeführten

Raumgruppen mit den angegebenen Gitterparametern vor. Die Verbindung MnB liegt in zwei Modifikationen vor, was in dieser Arbeit näher beschrieben wird.

Die tetragonale Modifikation von Mn_2B kristallisiert im CuAl_2 -Typ. Die Manganatome spannen archimedische anti-Prismen auf. Die Boratome befinden sich isoliert auf den Kanten und in den Prismen der Elementarzelle (Abbildung 14).

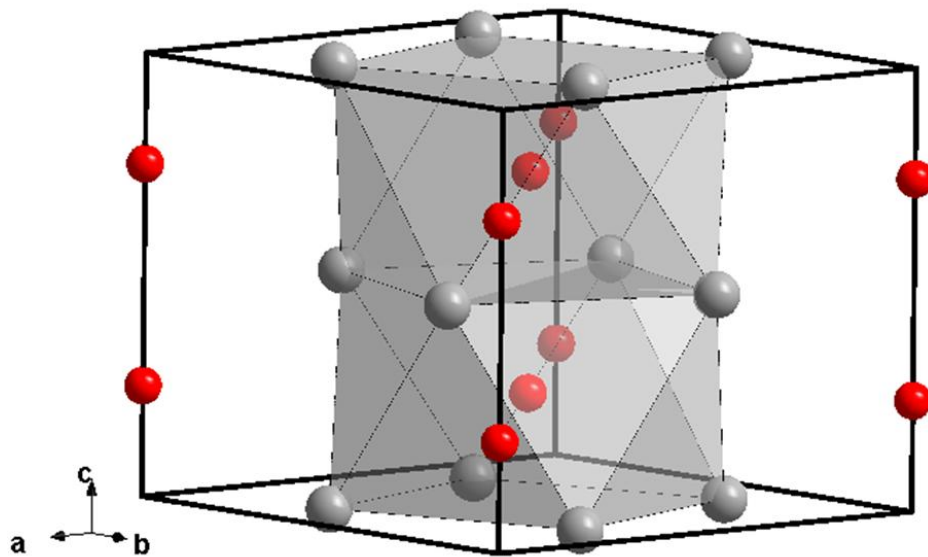


Abbildung 14: Elementarzelle von tetragonalem Mn_2B ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.

Die Elementarzelle der orthorhombischen Modifikation von Dimanganborid ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Boratome sind anti-prismatisch von den Manganatomen umgeben. Diese anti-Prismen sind flächenverknüpft miteinander verbunden und bilden Stränge aus. Die Nachbarstränge sind kantenverknüpft und liegen um 90° verkippt zueinander vor.

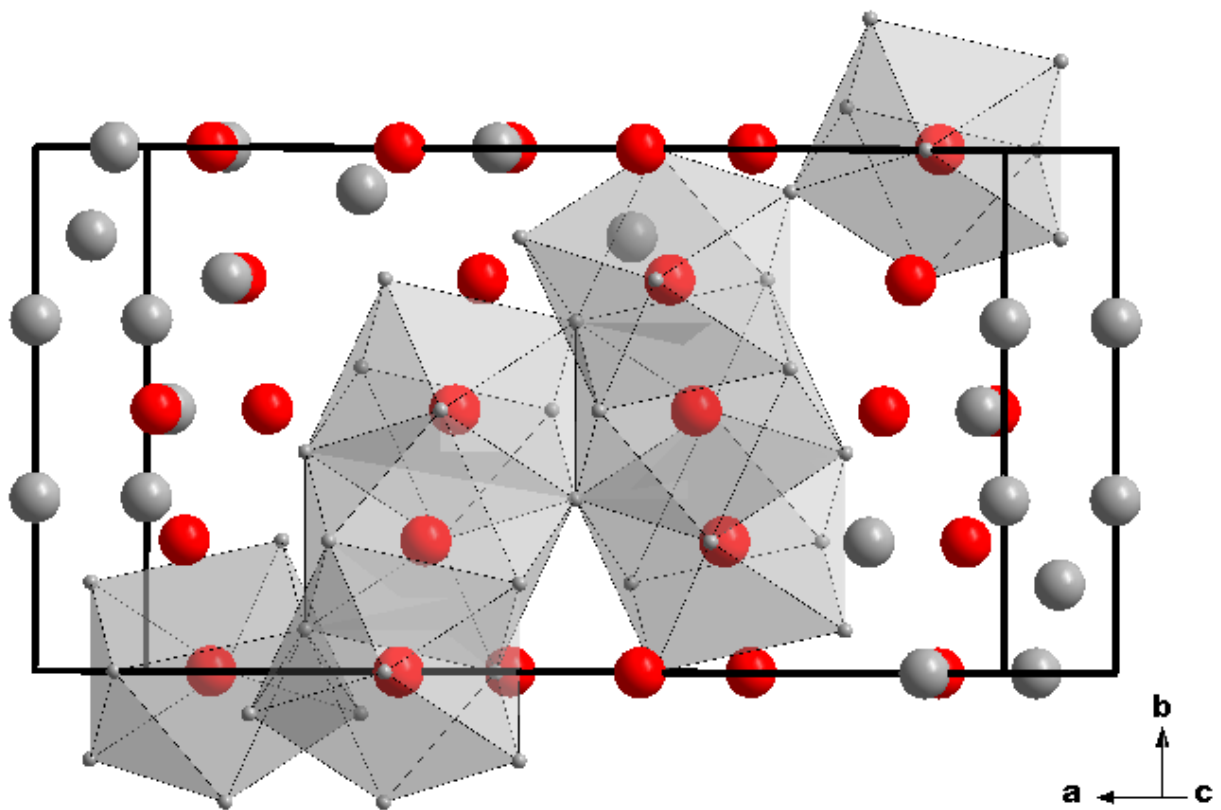


Abbildung 15: Elementarzelle vom orthorhombischen Mn_2B ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.

Die Verbindung Mn_3B_4 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Immm$ im Ta_3B_4 -Typ. Die Boratome in der Verbindung liegen als Bänder vor, die entlang der c -Achse verlaufen. Die Manganatome liegen isoliert vor. Dies ist in Abbildung 16 gezeigt.

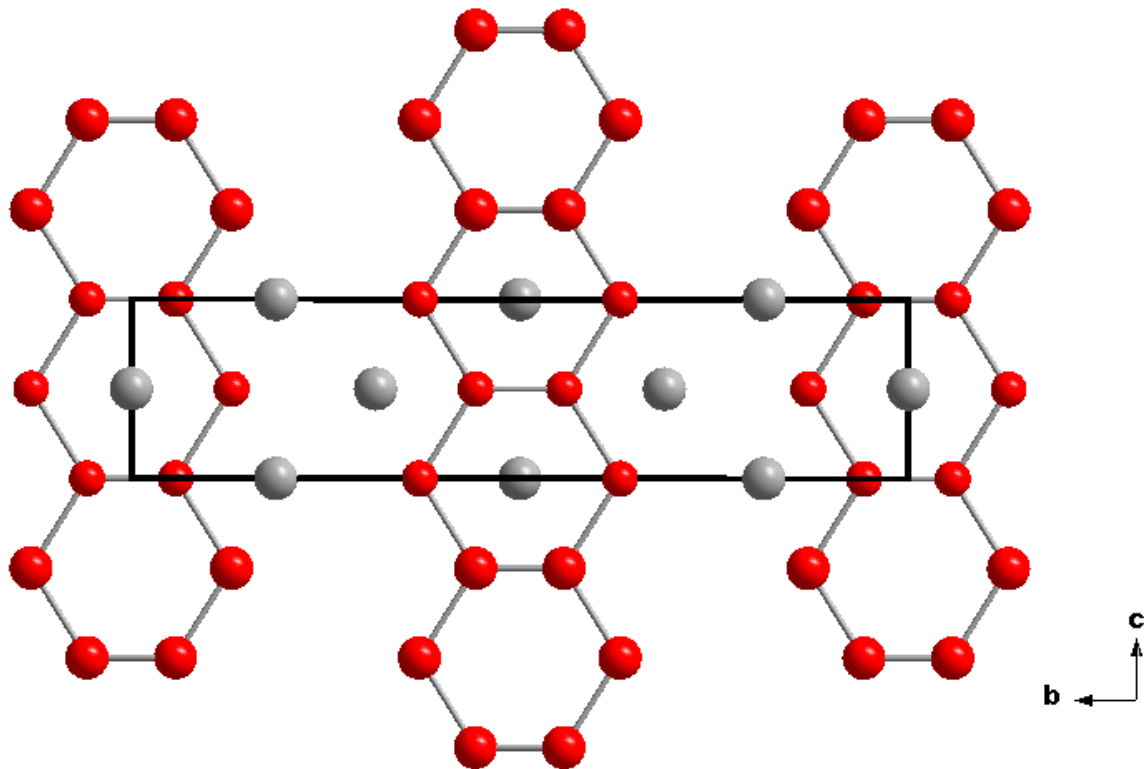


Abbildung 16: Kristallstruktur von Mn_3B_4 ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.

Im AlB_2 -Typ kristallisierendes MnB_2 bildet eine Schichtstruktur aus. Die Schichten verknüpfter Sechsringe aus Boratomen liegen zwischen den Manganatomen, diese sind auf den Ecken der hexagonalen Elementarzelle platziert. Diese Schichtstruktur entspricht topologisch der des Graphits [69]. Die Struktur von MnB_2 kann als vollständig interkalierte, primitive Graphitstruktur angesehen werden. Sie ist in der Abbildung 17 dargestellt.

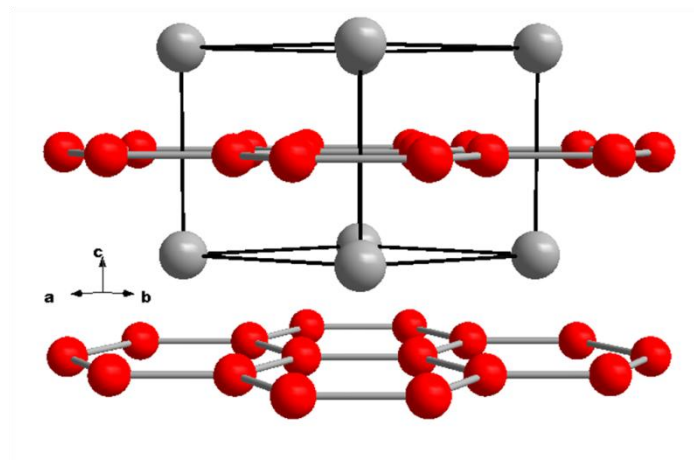


Abbildung 17: Kristallstruktur von MnB_2 in AlB_2 -Typ; grau: Mn-Atome rot: B-Atome.

Die Verbindung MnB_4 kristallisiert in zwei verschiedenen Phasen mit den Raumgruppen $P2_1/c$ und $Pn\bar{m}$.

Die Tieftemperaturmodifikation kristallisiert im monoklinen und die Hochtemperaturmodifikation im orthorhombischen Kristallsystem.

In der monoklinen Struktur von MnB_4 bilden die Boratome ein dreidimensionales Netzwerk, wobei sich Stränge aus MnB_{12} -Polyedern entlang $[101]$ ausbilden. Eine Peierls-Verzerrung liegt in dieser Struktur vor [68, 70]. In der orthorhombischen Struktur bilden die Boratome ebenfalls MnB_{12} -Polyeder aus. Sie ist isotyp zu CrB_4 [36, 70]. Die Elementarzellen dieser beschriebenen Verbindungen sind in Abbildung 18 dargestellt.

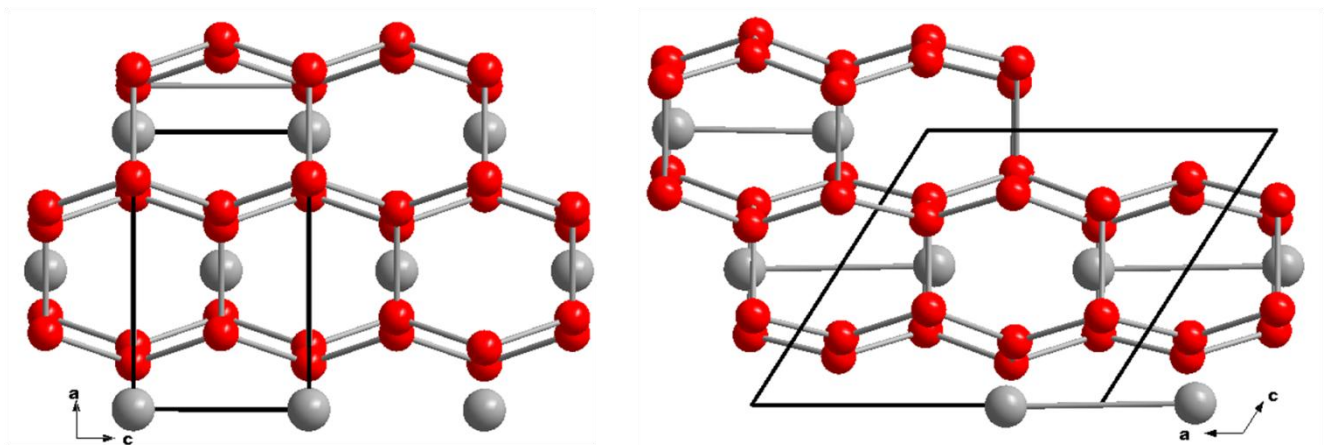


Abbildung 18: Elementarzelle von MnB_4 in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$ (links) und der Raumgruppe $P2_1/c$ (rechts); grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.

Die Verbindung $\text{MnB}_{\sim 23}$ kristallisiert mit der Struktur von β -rhomboredrischem Bor. Die Struktur weist ein kompliziertes dreidimensionales Boratomnetzwerk mit B_{84} -Einheiten auf, die sich aus einem B_{12} -Ikosaeder und zwölf Halbikosaedern zusammensetzen. In Abbildung 19 ist die Elementarzelle von $\text{MnB}_{\sim 23}$ gezeigt, die Boratomikosaeder sind grün (flächenverknüpfte Polyeder) oder rot (eckenverknüpfte Polyeder) hervorgehoben. Die Manganatome befinden sich auf drei kristallographischen Lagen und besetzen diese teilweise [71].

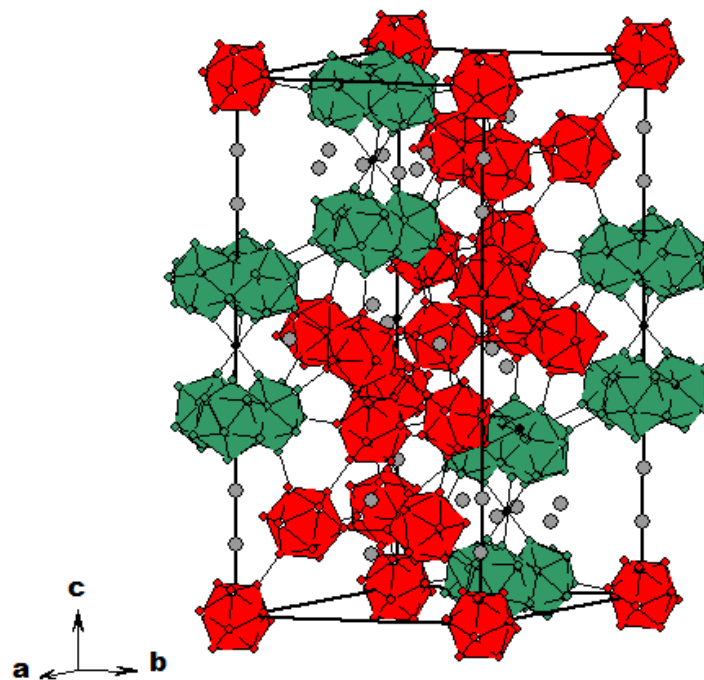


Abbildung 19: Elementarzelle von MnB_{-23} ; grau: Mn-Atome, rot, grün, schwarz: B-Atome.

Die Verbindung MnB liegt der Literatur zufolge als orthorhombische Hochtemperaturphase mit FeB-Strukturtyp oder als orthorhombische Tieftemperaturphase mit CrB-Strukturtyp vor. In beiden Fällen bilden die Boratome Zickzack-Ketten aus, die entweder entlang c (CrB-Typ) oder entlang b (FeB-Typ) verlaufen. Die Metallatome befinden sich isoliert zwischen den ausgebildeten Ketten. Die Elementarzellen sind in Abbildung 20 gezeigt.

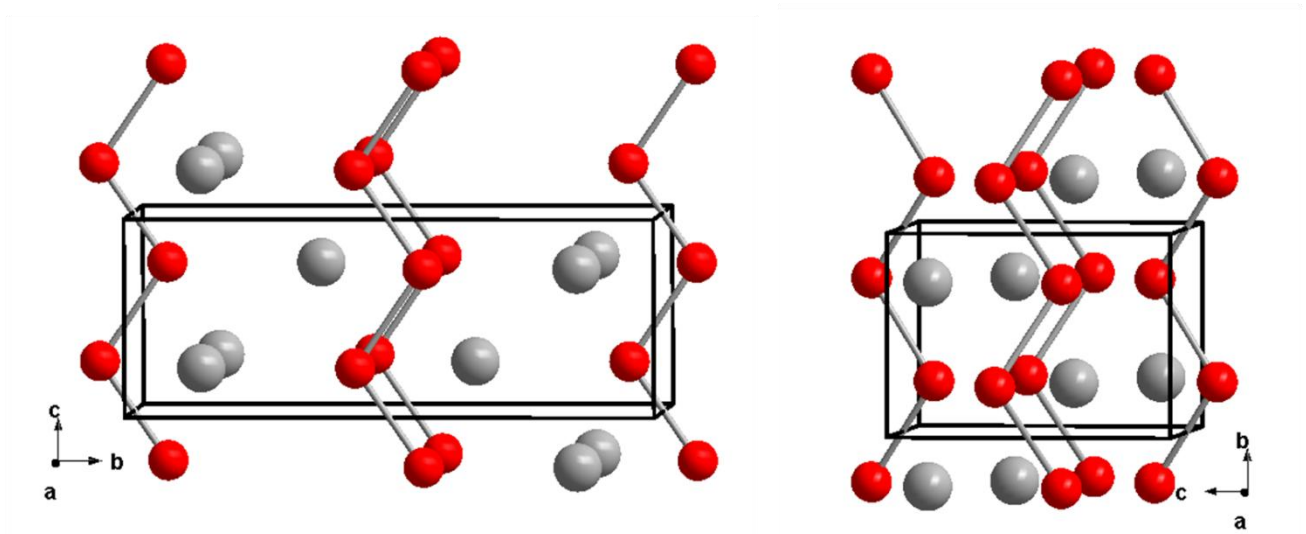


Abbildung 20: Elementarzelle von Manganmonoborid in der Raumgruppe $Pnma$ (rechts) und in der Raumgruppe $Cmcm$ (links); grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.

Die Beobachtung einer Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid wurde in wenigen Arbeiten beschrieben, jedoch nicht im Detail diskutiert [18, 19].

3.1.2 Literaturbekannte Synthesen und Eigenschaften von MnB

In der Vergangenheit wurden verschiedene Methoden zur Herstellung von Manganmonoborid in der Raumgruppe *Pnma* in Form von Einkristallen und kristallinen Pulvern beschrieben. Diese Phase wird in der vorliegenden Arbeit auch als Hochtemperaturphase oder β -MnB bezeichnet. Sie kristallisiert im FeB-Strukturtyp. Die Synthesen wurden zum Teil in der Schmelze (Lichtbogenofen) [72, 73], unter Druck (5 GPa) und bei Temperaturen von 1600 bis 2200 K [74] durchgeführt, aber auch als Festkörperreaktionen in Quarzglasampullen bei Temperaturen von 1373 bis 1473 K [64].

Einkristalle von MnB wurden von KIESSLING [64], WEDEKIND [73] und von TIMOSHCHUK [20] erhalten. KIESSLING beschrieb eine Reaktion in einer Quarzglasampulle (1373-1473 K, 7-10 Tage) die zu stabförmigen, rötlich braunen, glänzenden Kristallen führte. TIMOSHCHUK erhielt Kristalle aus einem im Induktionsofen geschmolzenen Block, welcher langsam auf Raumtemperatur abgekühlt worden war. Für diese ferromagnetischen Kristalle wurde T_C zu 560 K und $M_S(0)$ zu 870 kAm^{-1} bestimmt. Die Anisotropiekonstanten erster Ordnung betrugen $K_1(0) = -5,9 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ und $K_2(0) = -6,7 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$. In einer weiteren Arbeit [75] wird die Magnetisierung von MnB in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Darüber hinaus wurden theoretische Rechnungen der magnetischen und elektronischen Struktur [76, 77] sowie thermische Ausdehnungsanomalien [78] publiziert.

In einigen wenigen Arbeiten wurde eine weitere Phase von MnB im CrB-Strukturtyp beschrieben. Erstmals wurde diese Phase von PAPESCH et al. [18] beobachtet und als neues Manganborid bei einer Temperatur von 1273 K hergestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Phase als Tieftemperaturphase oder α -MnB bezeichnet. Die Gitterparameter wurden aus Pulverdaten zu $a = 3,01(5)$, $b = 7,68(0)$ und $c = 2,95(5) \text{ \AA}$ bestimmt. KANAIZUKA [79] berichtete 1982 über MnB und FeB im CrB- sowie FeB-Strukturtyp und beschrieb die Synthese dieser Phasen. Die Reaktion der Verbindungen MnB und FeB im CrB-Strukturtyp erfolgte in Quarzglasampullen unterhalb von 1273 K. SMID et al. [19] gelang es erstmals,

MnB-Einkristalle in der Tieftemperaturmodifikation herzustellen. Die Synthese erfolgte über eine chemische Transportreaktion bei 1173 K mit einem Temperaturgradienten von 323 bis 473 K und einer Reaktionsdauer von 14 Tagen. Die Größe der Kristalle entsprach $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm. Anhand der Einkristalldaten wurden die Gitterparameter zu $a = 3,0234(3)$, $b = 7,6759(6)$ und $c = 2,9568(2)$ Å bestimmt. Ebenfalls beschrieben YIN et al. [80] ein unter mechanochemischen Reaktionsbedingungen aus β -MnB erhaltenes Manganmonoborid mit einer CrB-ähnlichen Kristallstruktur. MnB-Nanopartikel wurden unter nasschemischen Bedingungen in der Arbeit von KLEMENZ [26] erhalten. Es konnten Stapelfehler in diesen Proben nachgewiesen und ferromagnetisches Verhalten beobachtet werden. So wurde diese Phase als α' -MnB bezeichnet, ähnlich wie es in der Arbeit von RADES [81, 82] für α -FeB beobachtet worden war.

3.1.3 Synthese von MnB

In dieser Arbeit wurde Manganmonoborid in drei verschiedenen Modifikationen erhalten, die im Folgenden als α -, α' - und β -MnB bezeichnet werden. Für die Synthese eingesetztes Mangan wurde unter Schutzgas in einem Schlenkgefäß aufbewahrt und zur Nutzung unter Argon-Gegenstrom aus dem Gefäß entnommen. Sogenannte Elektrolyse-Mangan-Chips (smart elements, Reinheit 99,995 %) und Borpulver (ChemPur, Reinheit > 99,95 %) wurden im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 ($m_{\text{Mn}} = 494,46$ mg, $m_{\text{B}} = 97,29$ mg) eingewogen und in einen Wolframcarbid-Mahlbecher überführt. Für die Synthese von α' -MnB und β -MnB wurden die Elemente bei einer Frequenz von 17,8 Hz 10 min in der Kugelmühle homogenisiert. Dieser Vorgang wurde bei α -MnB nicht durchgeführt. Die so erhaltenen Proben wurden in eine Quarzglashalbampulle überführt, die Halbampulle wurde mit einem Quick-Fit versehen und an der Schutzgasanlage mehrmals im Wechsel evakuiert und mit Schutzgas (Ar) geflutet. Die Reaktanden wurden im Vakuum zwei Stunden auf 1073 K erhitzt. Den ausgeheizten Proben wurden im Argon-Gegenstrom 150 mg Iod (Merck, Reinheit 99,9 %) als Mineralisator hinzugegeben. Die Ampullen wurden anschließend verjüngt und unter Vakuum an dieser Stelle abgeschmolzen. Die Synthesetemperaturen und -dauern unterschieden sich in Abhängigkeit vom gewünschten Produkt. Die Ampullen wurden im Rohrofen thermisch behandelt. Die Synthesebedingungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Synthesebedingungen für α' , α -MnB und β -MnB.

Produkt	α' -MnB	α -MnB	β -MnB
Temperatur/K	1073	1223	1423
Dauer/h	336	504	336

Nach Beendigung der Reaktion wurden die Ampullen mit Wasser abgeschreckt. Die erhaltenen Kristalle wurden mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. In Abhängigkeit von der Synthesetemperatur und -dauer wurden unterschiedliche Produkte beobachtet.

3.1.4 Charakterisierung von α' -MnB

3.1.4.1 Röntgenographische Untersuchung

Nach der Synthese wurden kristalline Pulver erhalten und röntgenographisch untersucht. In Abbildung 21 sind Diffraktogramme gezeigt, die von den Produkten nach der Homogenisierung (oben) bzw. nach dem Temperaturbehandlung (unten) erhalten wurden.

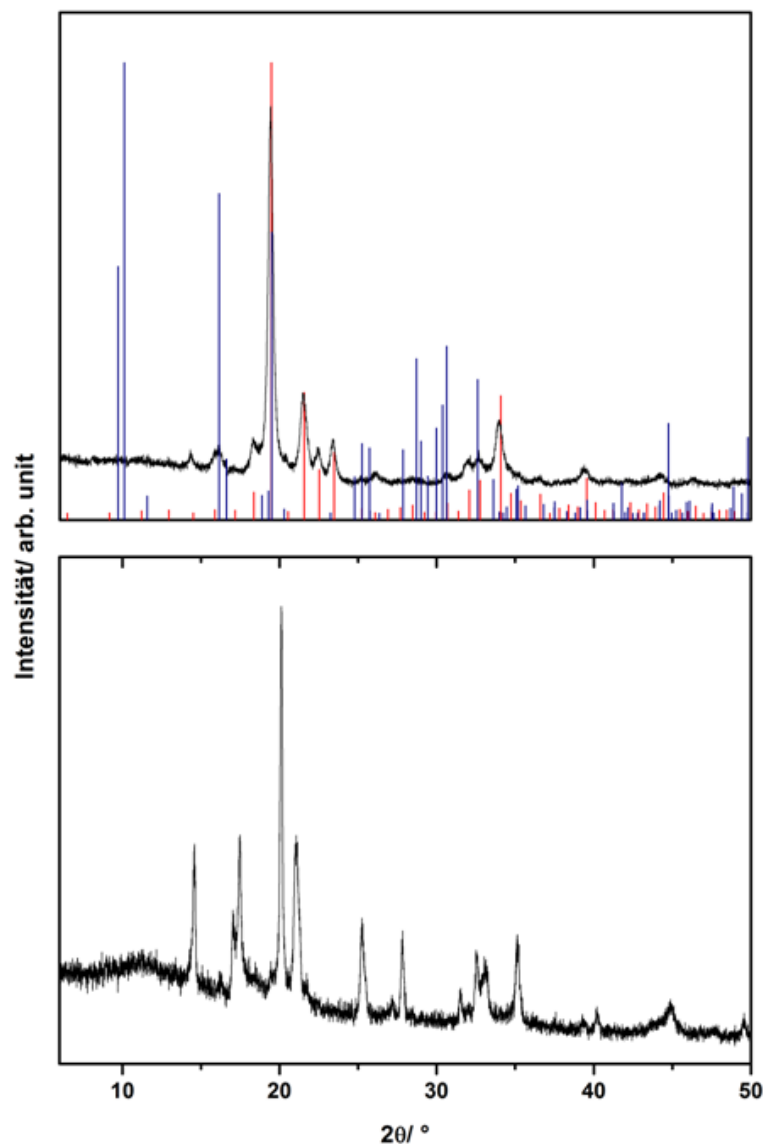


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der mechanochemisch behandelten Probe mit den theoretischen Reflexlagen von Mn (rot [83]) und B (blau [84]) (oben) und der anschließenden thermisch behandelten Probe (unten).

Nach mechanochemischer Behandlung der Probe lagen die Elemente unverändert vor. Nachdem die behandelte Probe jedoch einem Temperaturprogramm unterzogen worden war, war zu beobachten, dass die Probe amorphe und kristalline Anteile aufwies, wobei die Reflexe keinem bekannten Reflexmuster von MnB zugeordnet werden konnten. Die Probe wurde anschließend zwei Wochen bei einer Temperatur von 1073 K im Ofen gelagert. Hierbei entstand ein gräulich-schwarzes pulverförmiges Produkt, dessen Pulverdiffraktogramm in Abbildung 22 dargestellt ist.

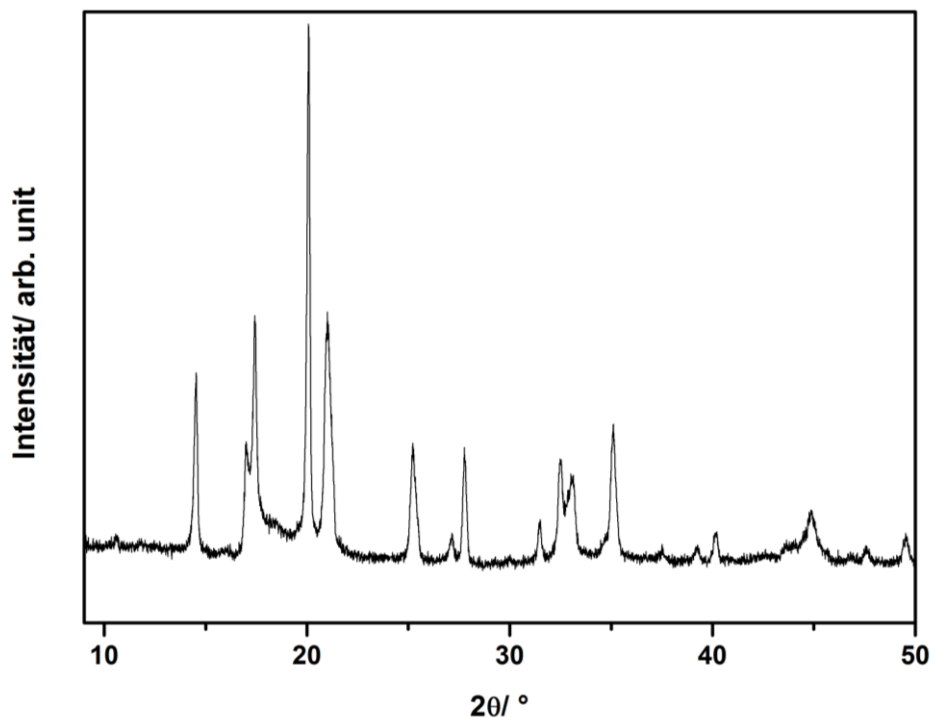


Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramm von α' -MnB.

Die Phase wird im Folgenden als α' -MnB bezeichnet. Die Vermutung liegt nahe, dass das Pulver vergleichbar ist mit dem von KANAIZUKA et al. [79] nach einem Mahl- und anschließenden Temperprozess erhaltenen Produkt. Ähnliche Pulverdiffraktogramme wurden für Nanopartikel von MnB und FeB beobachtet [26, 81, 82, 85]. In früheren Arbeiten wurde für α' -MnB eine Defektstruktur abgeleitet vom CrB-Strukturtyp vermutet, wobei ein Reflex, der bei 17,09 ° auftritt, nicht zugeordnet und erklärt werden konnte. Es wurde auf eine Defektstruktur des Monoborids zurückgeführt.

3.1.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Zur Untersuchung der Defektstruktur von α' -MnB, wurden transmissionselektronenmikroskopische Experimente durchgeführt. Die Bilder (Abbildung 23) wurden bei 373 und 1043 K aufgenommen. Die Erhöhung der Temperatur wurde *in situ* durchgeführt, um eventuelle Veränderungen der Struktur direkt zu erkennen und zu detektieren.

Die Hellfeld- sowie Dunkelfeldaufnahmen bei 373 K zeigen einen Partikel, bei dem eine Region geordnet vorliegt und die andere Region Stapelfehler aufweist. Dies ist durch Markieren dieser Bereiche (orange: Stapelfehler, grün: geordnete Region) in den Bildern kenntlich gemacht. In den hochaufgelöseten Hellfeldaufnahmen bei 373 sowie 1043 K sind an der Stelle a eine kristalline Region, an der Stelle b hingegen Stapelfehler zu erkennen. Bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen, die bei 1043 K aufgenommen wurden, fällt auf, dass der Partikel unverändert vorliegt. Die Temperatur von 1043 K reicht offenbar nicht aus, um Strukturänderungen zu bewirken. Sie liegt unterhalb der Synthesetemperatur. Da es nicht möglich war, bei höheren Temperaturen zu messen, konnten keine Strukturänderungen von α -MnB beobachtet werden.

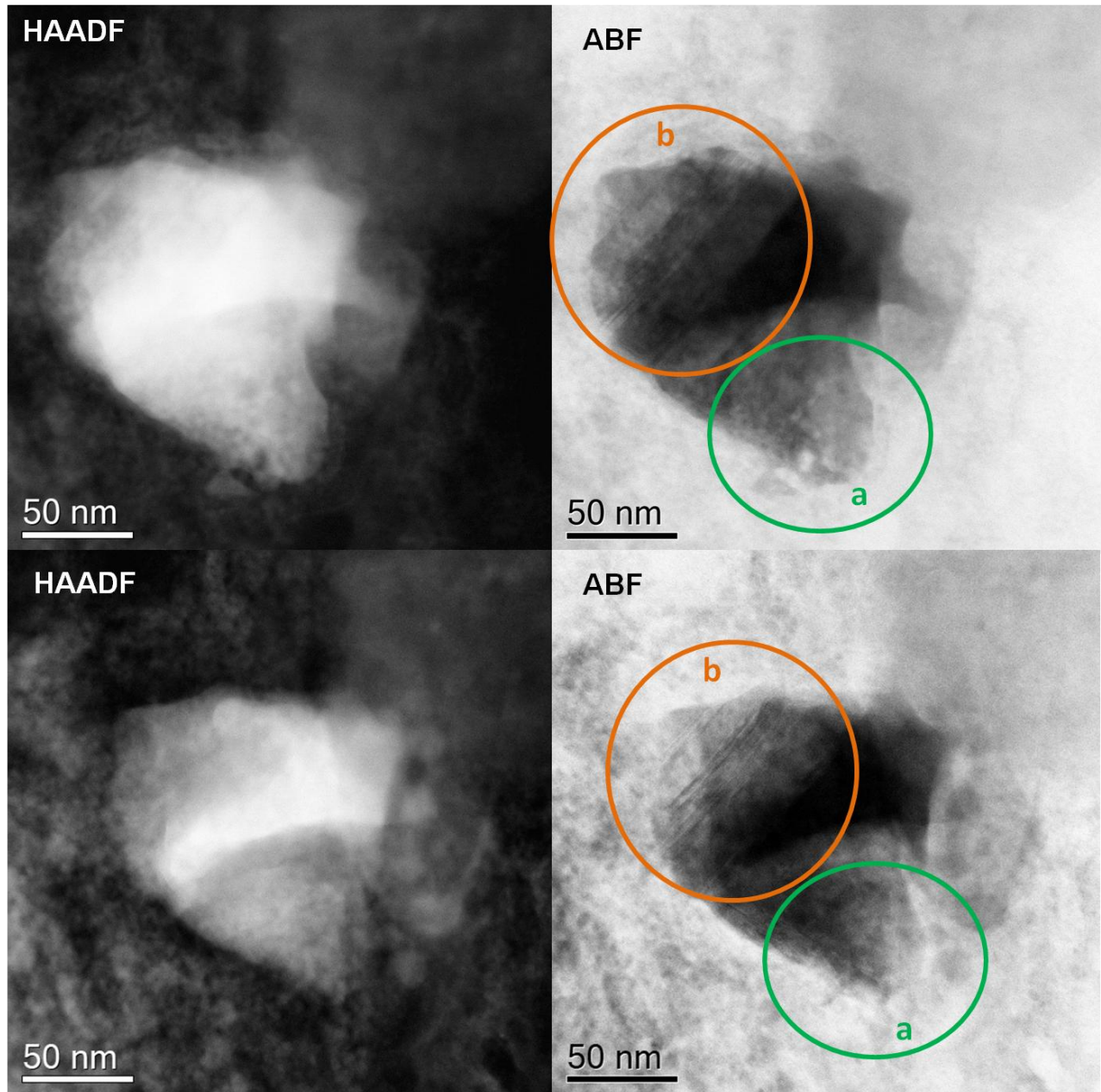


Abbildung 23: Dunkelfeld-Z-Kontrast- (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) eines α' -MnB-Partikels bei 373 K (oben) und Dunkelfeld-Z-Kontrast- (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) eines α' -MnB-Partikels bei 1043 K (unten).

In dem Bereich a und b wurden zusätzlich STEM-Aufnahmen (Abbildung 24 und 25) gemacht und näher untersucht. Außerdem wurden Elektronenbeugungsexperimente an den verschiedenen Bereichen durchgeführt und die Unterschiede ausgewertet.

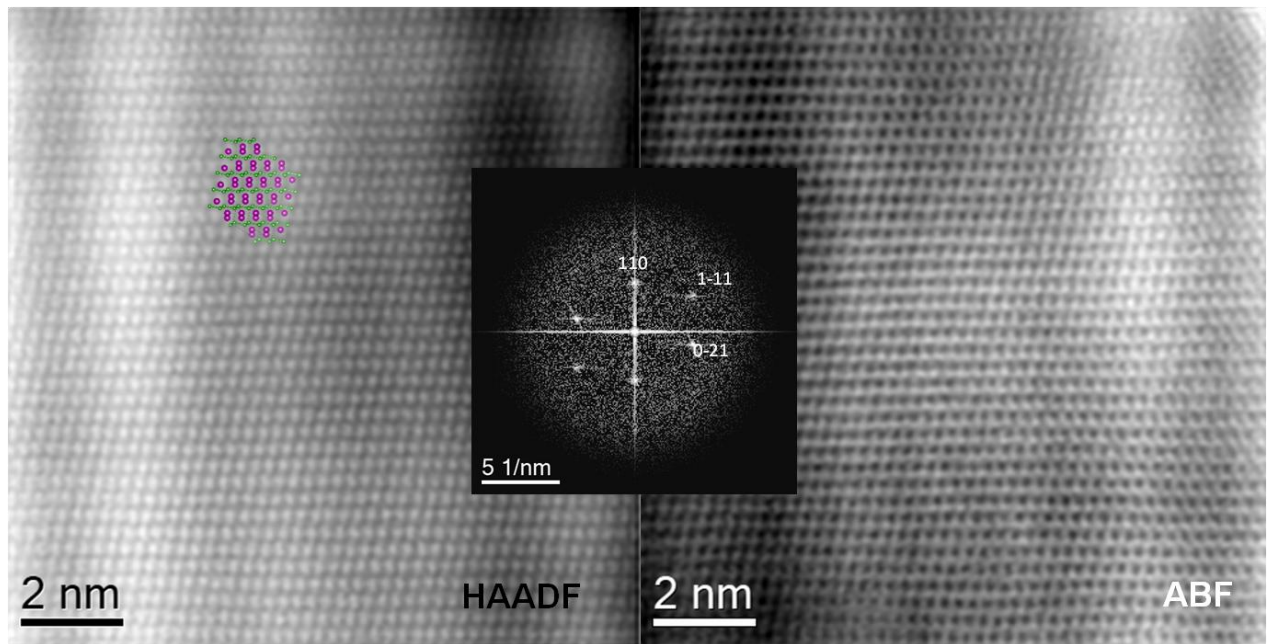


Abbildung 24: Dunkelfeld-Z-Kontrast (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) des geordneten Bereichs der α' -MnB-Region und Elektronenbeugung (Mitte) bei 373 K.

Die hochaufgelösten Aufnahmen an der Stelle a (Abbildung 24) zeigen deutlich eine regelmäßige Struktur. Auf Basis der aus den α -MnB erhaltenen Daten (3.1.5.1), wurde eine Simulation durchgeführt und die graphische Auswertung (Ausschnitt aus der Struktur) in die hochaufgelöste Dunkelfeldaufnahme entlang der $[-112]$ -Zone eingefügt. Das Elektronenbeugungsbild wurde auf Basis des MnB-Strukturmodells im CrB-Typ indiziert und bestätigt das Strukturmodell.

An der Stelle b wurden ebenfalls hochaufgelöste STEM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 25). Hierbei ist zwar eine regelmäßige Struktur zu erkennen, jedoch sind tatsächlich Stapelfehler zu sehen. Um diese zu verdeutlichen, wurde ein Ausschnitt aus der Struktur, simuliert auf Basis der Daten von α -MnB, bestehend aus zwei Individuen entlang der Ebene $[-112]$ und $[112]$ in Abbildung 25 dargestellt. Das Beugungsbild wurde auf Grundlage der Strukturdaten von MnB im CrB-Typ indiziert. Die in dem Beugungsbild auftretenden Streifen sprechen für eine Fehlordnung in der Struktur.

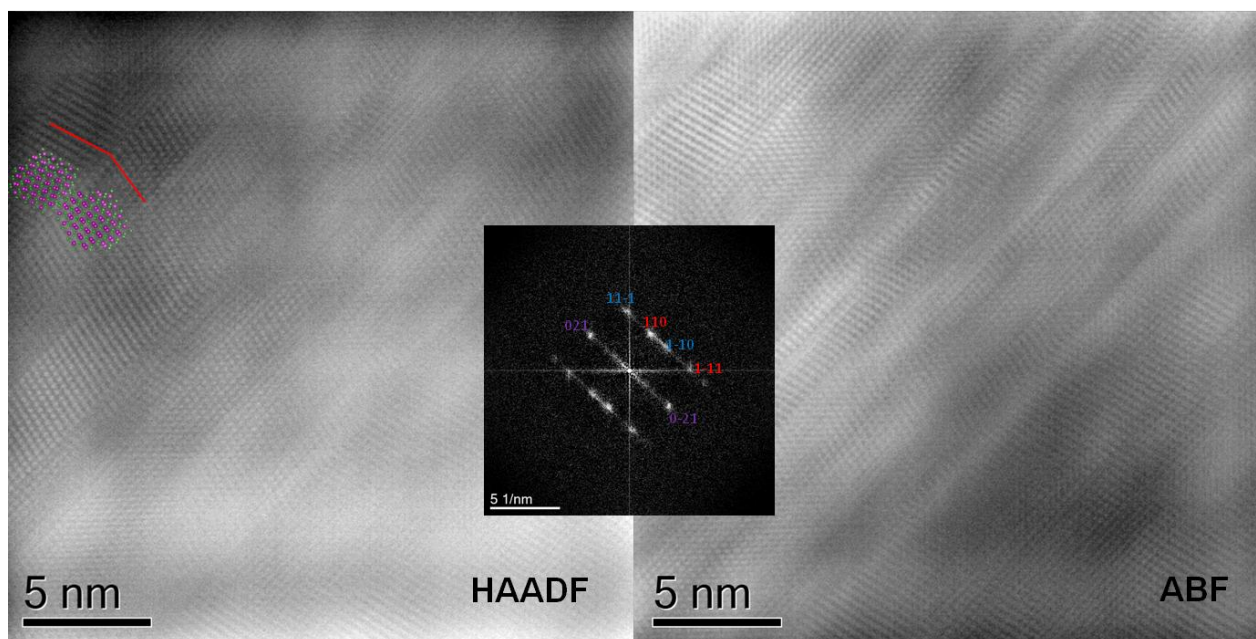


Abbildung 25: *Dunkelfeld-Z-Kontrast (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) des fehlgeordneten Bereichs der α' -MnB-Region und Elektronenbeugung (Mitte) bei 373 K.*

3.1.4.3 Magnetische Untersuchung

Zur Untersuchung der fehlgeordneten Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid, α' -MnB, wurden magnetische Messungen an den pulverförmigen Proben durchgenommen. Es wurden sowohl feldabhängige als auch temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Für die feldabhängigen Analysen wurden die Proben Feldern von 0 bis 3 T ausgesetzt und bei Temperaturen von 10 bis 350 K vermessen. Die Messungen von 350 bis 560 K wurden bei Magnetfeldern von 0 bis 2 T durchgeführt (Abbildung 26).

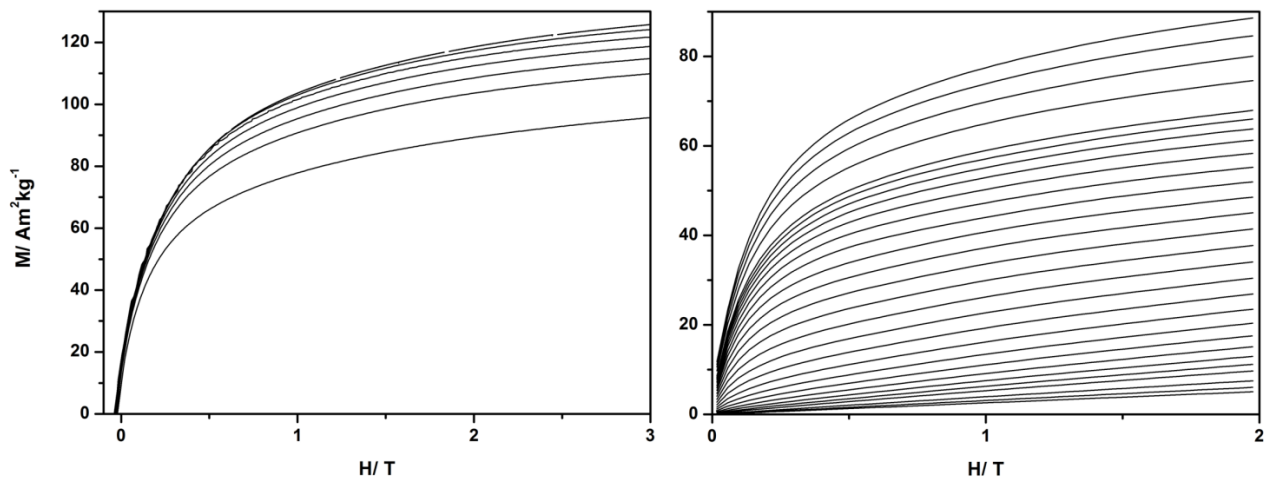


Abbildung 26: M/H -Kurven von α' -MnB bei Temperaturen von 10 (oben) bis 350 (unten) K (links) und von 350 (oben) bis 560 (unten) K (rechts).

Die maximale Sättigungsmagnetisierung betrug $124 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bei 10 K.

Die temperaturabhängigen Messungen (Abbildung 27) wurden in einem Temperaturbereich von 350 bis 700 K durchgeführt, wobei magnetische Felder von 0,1, 1 und 2 T angelegt wurden. Die Kurvenverläufe bei unterschiedlichen magnetischen Feldern unterscheiden sich lediglich in den Werten der maximalen Magnetisierung. Die magnetische Übergangstemperatur beträgt bei 0,1 T ca. 500 K.

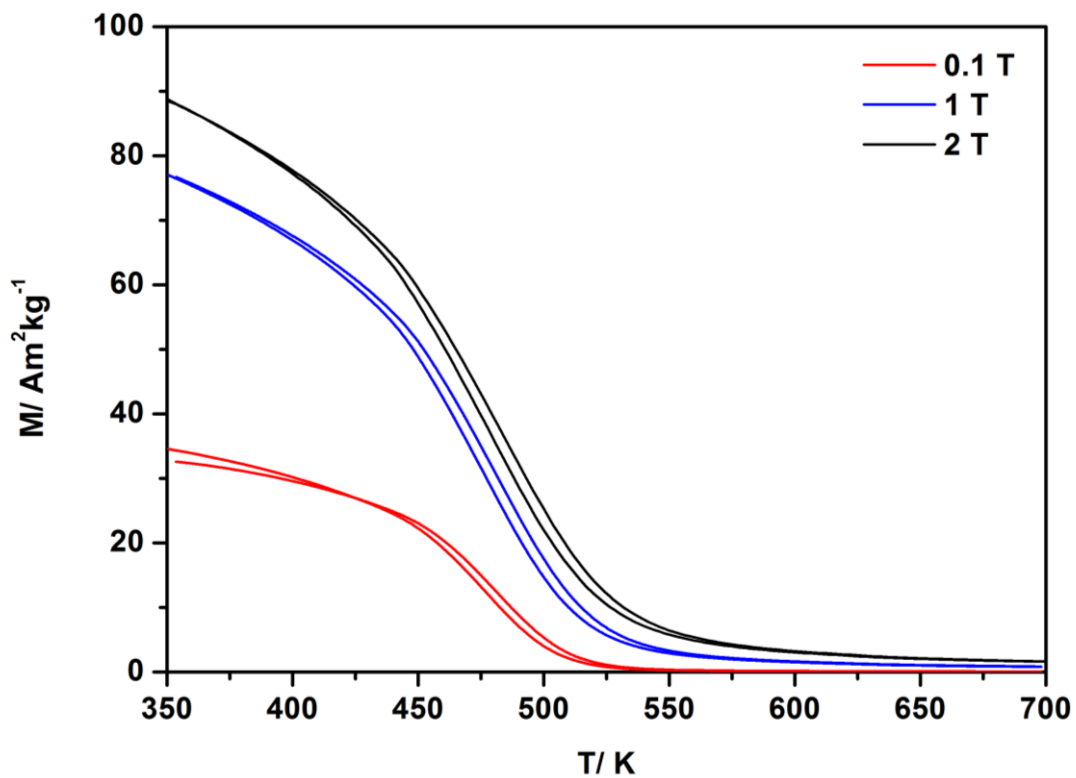


Abbildung 27: M/T -Kurven von α' -MnB, gemessen in einem Temperaturbereich von 350 bis 700 K.

3.1.4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Um die durch magnetische Analysen ermittelte Übergangstemperatur von α' -MnB zu bestätigen, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden 45,23 mg der Probe in einen BN-Tiegel überführt. Die kalorimetrische Messung wurde unter Argonatmosphäre mit einem Gasfluss von 50 mLmin^{-1} zwischen Raumtemperatur und 783 K mit einer Aufheizrate von 10 Kmin^{-1} gemacht. Dann wurde die Probe auf 313 K abgekühlt und dieses Vorgehen zweimal wiederholt.

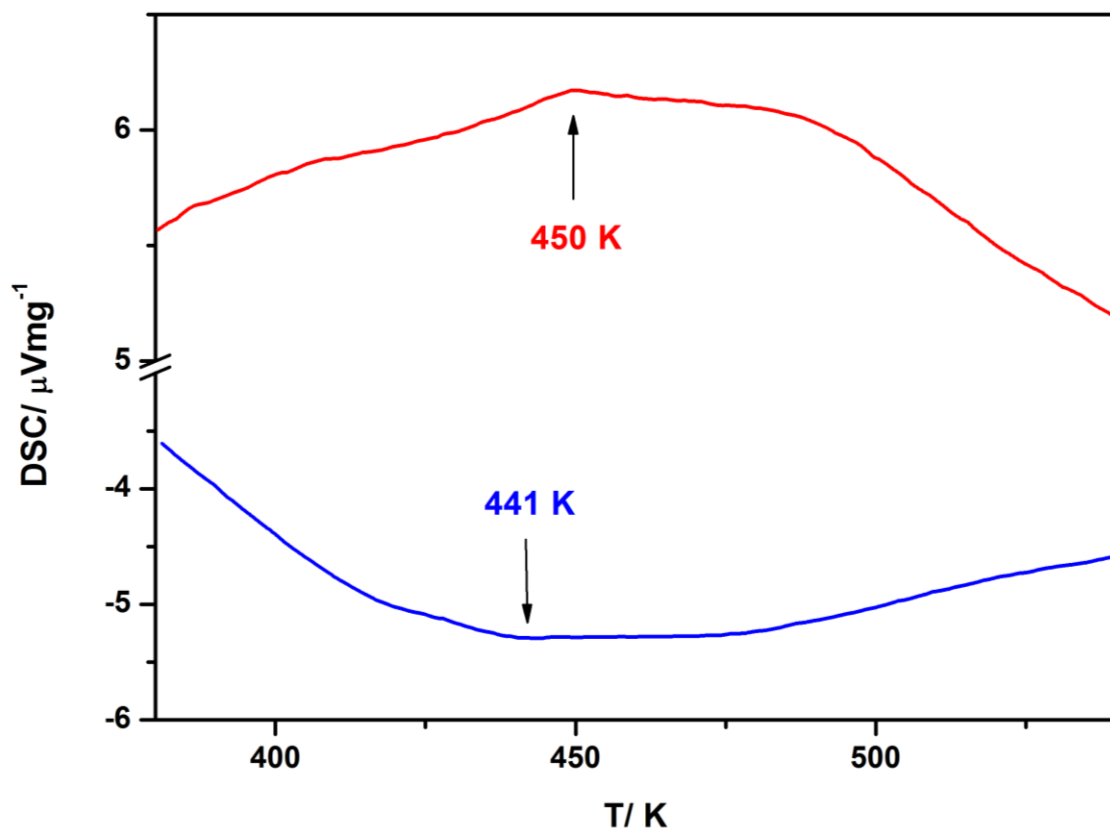


Abbildung 28: DSC-Kurve von α' -MnB mit der Phasenumwandlung bei 450 K (Aufheizkurve, rot) und 441 K (Abkühlkurve, blau).

Ein schwaches Maximum ist bei 450 K in der DSC-Aufheizkurve in Abbildung 28 zu erkennen, der Vorgang ist reversibel und in der Abkühlkurve tritt bei einer Temperatur von 441 K ein exothermer Peak auf.

Das Maximum ist so schwach ausgebildet, weil die Struktur fehlgeordnet ist. Die Fehlordnung in der Struktur führt zu einem schwachen thermischen Effekt.

3.1.4.5 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden am Experiment G4.1 der Neutronenquelle LLB Saclay durchgeführt. Die untersuchten Proben wurden mit dem isotonenreinen Bor (^{11}B) hergestellt und als pulverförmige Produkte erhalten.

Die Messungen wurden temperaturabhängig und in einem Bereich von 2 bis 82 $^{\circ}/2\theta$ bei einer Wellenlänge von 2,43 Å aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden in Schritten von 25 K

zwischen 1,5 und 400 K gemessen. Der Abbildung 29 sind die aufgenommenen Diffraktogramme zu entnehmen. Zum Vergleich wurden die Diffraktogramme von α' -MnB und α -MnB, die bei 300 K gemessen wurden, in Abbildung 30 aufgetragen.

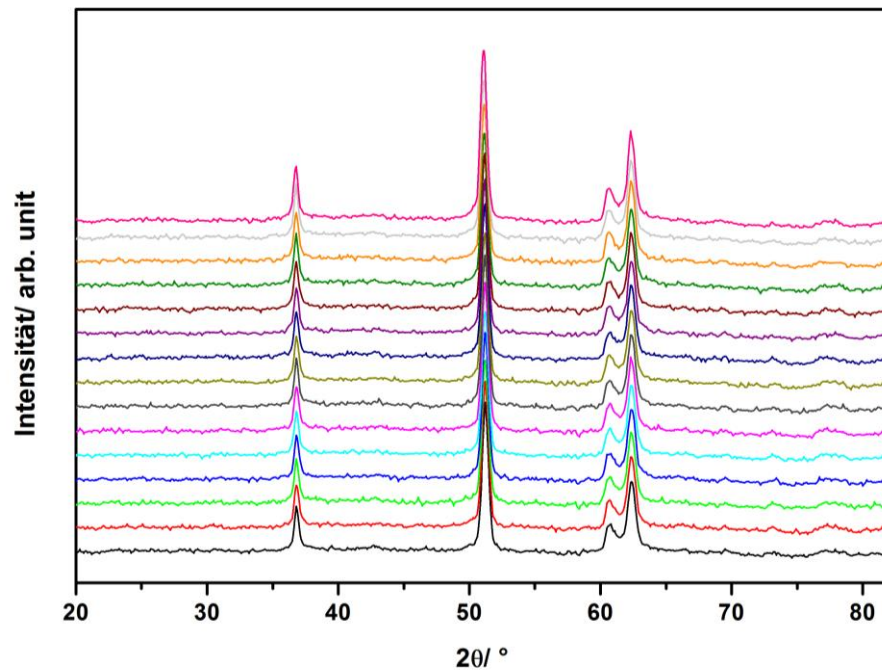


Abbildung 29: Diffraktogramme des Neutronenbeugungsexperimentes an α' -MnB bei Temperaturen von 1,5 (unten) bis 400 K (oben) in einem Bereich von 20 – 82 $^{\circ}/2\theta$.

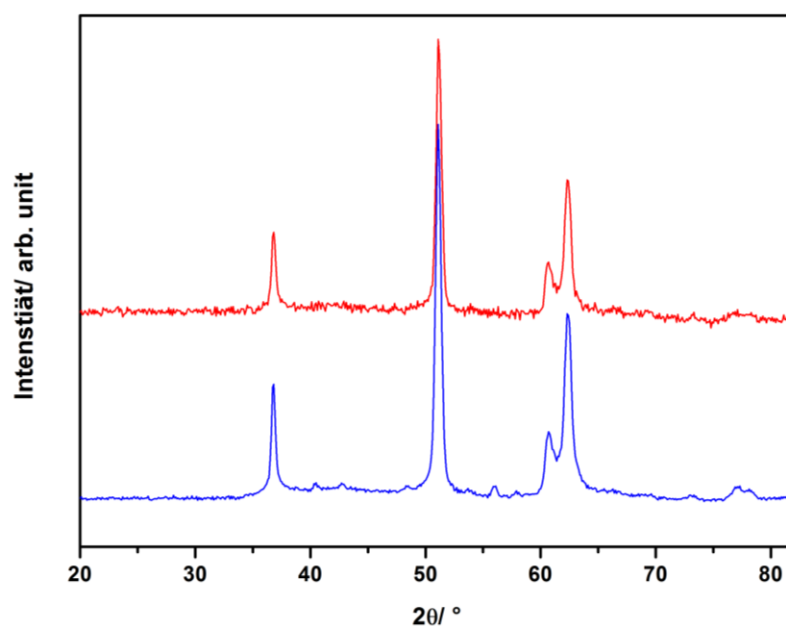


Abbildung 30: Diffraktogramme des Neutronenbeugungsexperimentes von α' -MnB (rot) und α -MnB (blau).

Es ist deutlich zu sehen, dass die Reflexe, die bei α -MnB bei 40,1, 48,2 53,7 und 55,9 $^{\circ}/2\theta$ auftreten, in den Neutronendaten von α' -MnB nicht zu erkennen sind. Das kann auf die niedrige Kristallinität und Fehlordnung zurückgeführt werden.

3.1.4.6 Schlussfolgerungen

Erstmals ist es gelungen, α' -MnB mittels Gasphasentransport zu synthetisieren und mittels Röntgenbeugung, Elektronenbeugung sowie TEM zu charakterisieren. Ausgewählte physikalische Eigenschaften wurden mit feld- und temperaturabhängigen magnetischen Messungen und DSC-Messungen analysiert.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie lieferte Hinweise auf eine Defektstruktur, ähnlich wie in der Literatur beschrieben [26, 79]. Die TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsexperimente unterstützen dies. Anhand den magnetischen Messungen konnte ferromagnetisches Verhalten erkannt und die magnetische Übergangstemperatur, welche zwischen 450 und 500 K liegt, in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen bestimmt werden. Zusätzlich wurden Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, um die magnetische Struktur zu ermitteln. Es war jedoch nicht möglich, Reflexe zu finden, die auf eine magnetische Ordnung zurückzuführen sind.

3.1.5 Charakterisierung von α -MnB

3.1.5.1 Digitalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Nach der Synthese war in den Produkten mit bloßem Augen ein Schimmern zu beobachten. Deshalb wurden digitalmikroskopische Aufnahmen getätigt, die Kristalle zeigten (Abbildung 31).

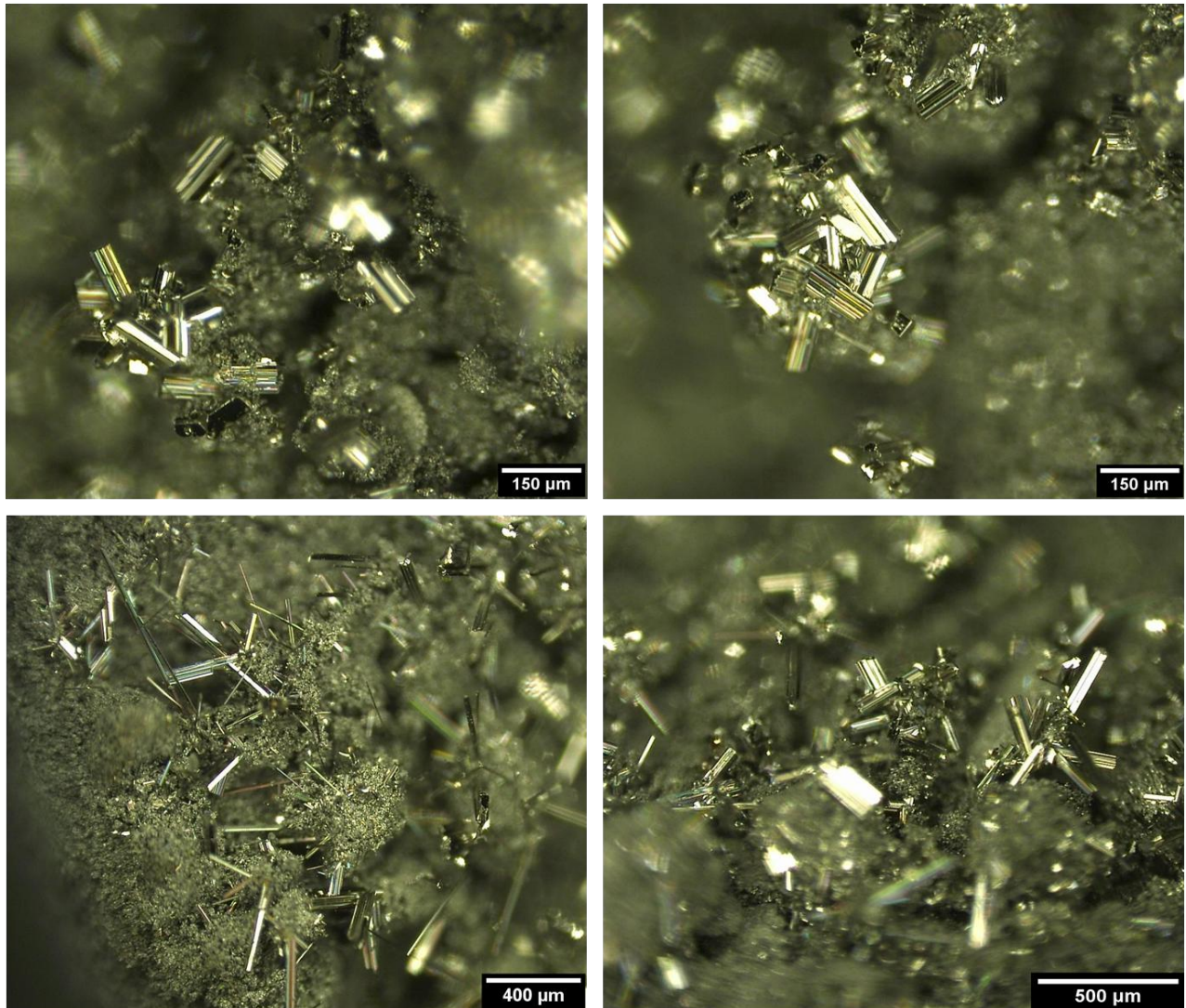


Abbildung 31: Digitalmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von α -MnB.

Einige der Kristalle waren verwachsen, möglicherweise verzwilligt. Der Habitus der Kristalle kann als säulenartig beschrieben werden. Die Kristalle waren auf dem Pulver aufgewachsen. Abbildung 32 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Kristalls. Die Länge der Kristalle lag zwischen 300 und 500 μm .

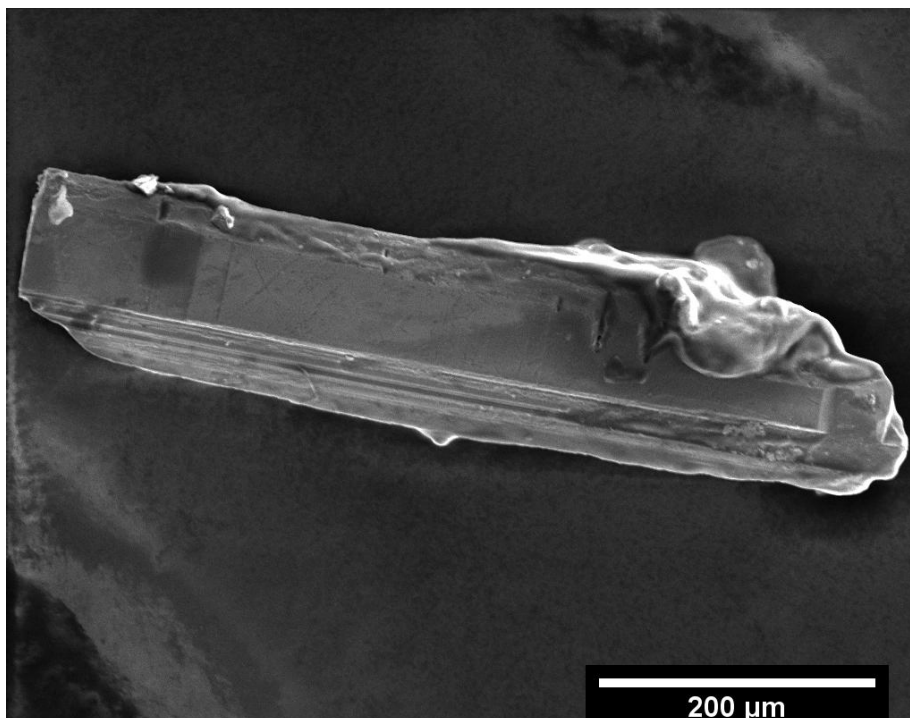


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von α -MnB.

3.1.5.2 Kristallstrukturverfeinerung und -beschreibung

Nach erfolgreicher Synthese der α -MnB-Kristalle unter Bedingungen wie oben beschrieben, wurde unter dem Lichtmikroskop sorgfältig nach nicht verwachsenen Einkristallen gesucht. Die Kristalle weisen eine säulenartige Form auf. Der ausgewählte Kristall wurde auf einen Glasfaden befestigt und einer Strukturanalyse unterzogen. Nach der einkristalldiffraktometrischen Messung wurden die erhaltenen Daten verfeinert.

Dazu wurden die Reflexe indiziert und das Kristallsystem und die Größe der Elementarzelle bestimmt. Nach der Integration der Intensitäten erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur. Durch Auslöschungsbedingungen kann die Raumgruppe ermittelt werden. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden und die Strukturverfeinerung basierte auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [49]. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS [44] gelöst und anschließend mit dem Programm SHELXL [44] verfeinert. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse für die Verbindung α -MnB in der Raumgruppe $Cmcm$ sind in Tabelle 3 und 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Messdaten und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von α -MnB.

Summenformel	MnB
Kristallgröße/mm ³	0,7054 x 0,351 x 0,291
Farbe und Form des Kristalls	metallisch glänzend, stabförmig
Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Gitterparameter/Å	
<i>a</i>	3,0098(6)
<i>b</i>	7,6390(2)
<i>c</i>	2,9420(6)
Volumen der EZ/Å ³	67,64(2)
Z	4
Molare Masse/gmol ⁻¹	65,75
ρ_{cryst} /gcm ⁻³	6,456
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	17,898
Absorptionskorrektur	numerisch
Temperatur/K	293(2)
Winkelbereich/°	$5,35 \leq \theta \leq 28,89$
Messbereich	$-4 \leq h \leq 4$ $-10 \leq k \leq 10$ $-4 \leq l \leq 4$
Gemessene Reflexe	596
Unabhängige Reflexe	62
Extinktionskoeffizient	0,108(16)
Restelektronendichte/eÅ ³	max.: 0,424 min.: -0,516
GOF	1,304
R ₁	0,0136
wR ₂	0,0299

Tabelle 4: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von α -MnB.

Atom	Wyckoff-Lage		x/a	y/b	z/c
Mn1	4c		0	0,1437(6)	1/4
B1	4c		0	0,4328(6)	1/4
Atom	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{23}; U_{13}; U_{12}$
Mn1	0,0060(3)	0,0066(4)	0,0061(4)	0,0055(4)	0; 0; 0
B1	0,0083(7)	0,0086(2)	0,0090(2)	0,0074(2)	0; 0; 0

Die kristallographische Dichte kann mit der pyknometrisch bestimmten Dichte verglichen werden. Die pyknometrische Bestimmung der Dichte erfolgt wie in 2.2.6 beschrieben. Die Bestimmung erfolgte in zehn Zyklen (Abbildung 33), woraus dann der Mittelwert der Dichte gebildet wurde. Die pyknometrisch bestimmte Dichte betrug $6,446 \text{ gcm}^{-3}$ und die kristallographische Dichte $6,456 \text{ gcm}^{-3}$. Diese liegen in sehr guter Übereinstimmung.

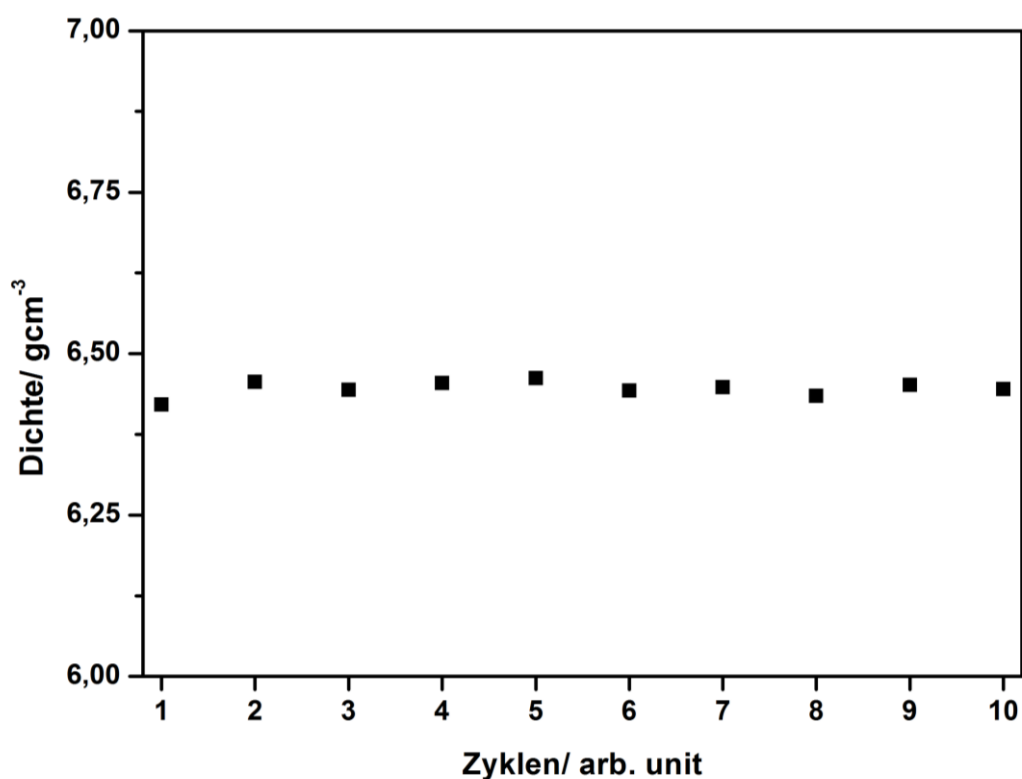


Abbildung 33: Pyknometrisch bestimmte Dichte von α -MnB.

Bei der Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid liegen Ketten aus Boratomen vor. Die Boratomketten verlaufen entlang der kristallographischen c -Achse und sind parallel zueinander ausgerichtet. Die Manganatome liegen isoliert zwischen den Ketten. Es befinden sich jeweils vier Bor- und vier Manganatome in der Elementarzelle. Die Elementarzelle ist in Abbildung 34 dargestellt und die Atomabstände können Tabelle 5 entnommen werden.

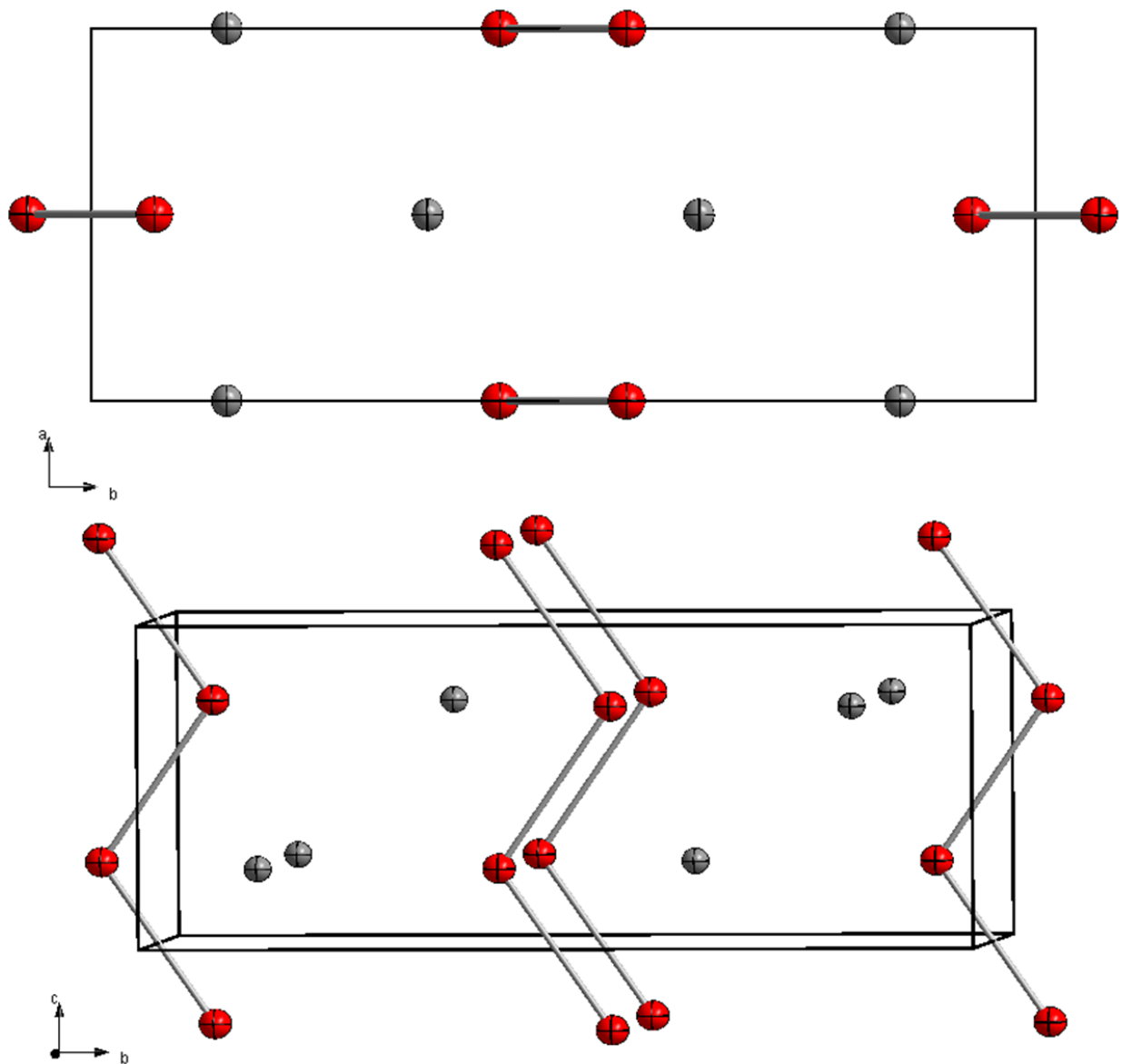


Abbildung 34: Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid, Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse (oben) und entlang der kristallographischen a -Achse (unten); rot: B-Atome, grau: Mn-Atome.

Tabelle 5: Atomabstände in α -MnB.

A1	A2	Atomabstand/Å
Mn1	B1	2,184(2)
Mn1	B1	2,205(3)
Mn1	B1	2,208(4)
Mn1	Mn1	2,643(9)
Mn1	Mn1	2,658(7)
B1	B1	1,794(5)

Die Bindungslängen innerhalb der Boratomketten betragen 1,794(5) Å, zwischen den Ketten 3,009(8) Å. Bei den Mn1-Mn1-Abständen werden zwei unterschiedliche Werte beobachtet, wobei der eine Abstand 2,658(2) Å und der andere 2,643(3) Å beträgt. Für die Abstände zwischen Mangan und Bor können drei unterschiedliche Werte ermittelt werden. Diese liegen zwischen 2,208(4) und 2,184(2) Å. Die Strukturmodelle mit ausgewählten Abständen sind Abbildung 35 und 36 zu entnehmen. Die Bindungswinkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

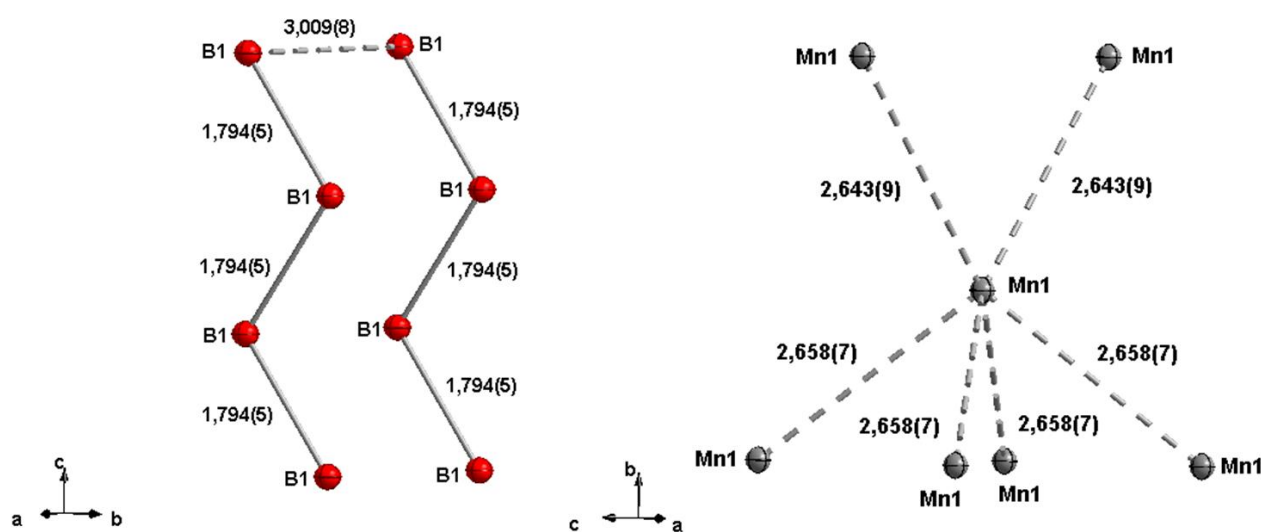


Abbildung 35: Strukturmodelle in α -MnB.

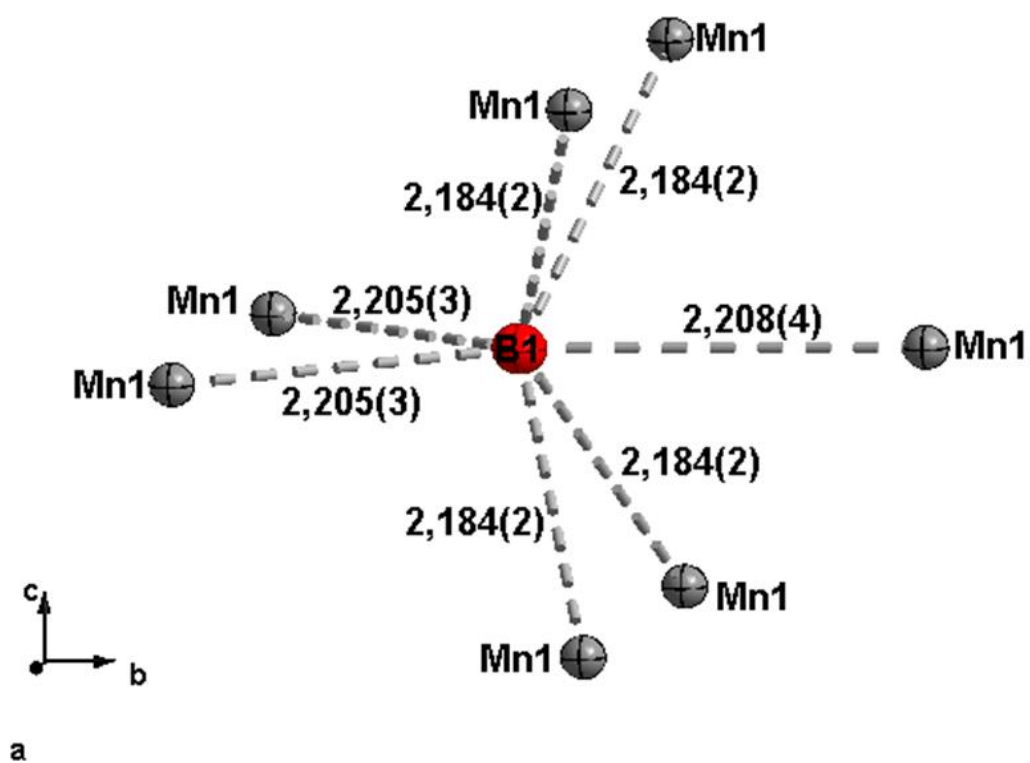


Abbildung 36: Koordination der Boratome in der Verbindung α -MnB.

Tabelle 6: Bindungswinkel in α -MnB.

A1	A2	A3	Winkel/°	A1	A2	A3	Winkel/°
B1	Mn1	B1	148,9(2)	Mn1	B1	Mn1	148,9(2)
B1	Mn1	B1	137,0(8)	Mn1	B1	Mn1	137,0(8)
B1	Mn1	B1	106,0(5)	Mn1	B1	Mn1	131,8(2)
B1	Mn1	B1	105,5(2)	Mn1	B1	Mn1	87,1(6)
B1	Mn1	B1	87,1(6)	Mn1	B1	Mn1	86,1(2)
B1	Mn1	B1	86,1(2)	Mn1	B1	Mn1	84,7(6)
B1	Mn1	B1	84,7(6)	Mn1	B1	Mn1	74,5(2)
B1	Mn1	B1	48,2(2)	Mn1	B1	Mn1	74,1(5)
B1	Mn1	Mn1	157,9(2)	B1	B1	Mn1	134,9(2)
B1	Mn1	Mn1	146,4(2)	B1	B1	Mn1	124,9(2)
B1	Mn1	Mn1	146,2(2)	B1	B1	Mn1	66,5(7)
B1	Mn1	Mn1	134,9(2)	B1	B1	Mn1	65,3(2)
B1	Mn1	Mn1	100,4(7)				
B1	Mn1	Mn1	98,8(2)	Mn1	Mn1	Mn1	144,6(2)
B1	Mn1	Mn1	98,40(7)	Mn1	Mn1	Mn1	104,7(4)
B1	Mn1	Mn1	93,4(7)	Mn1	Mn1	Mn1	101,5(2)
B1	Mn1	Mn1	66,5(7)	Mn1	Mn1	Mn1	69,0(2)
B1	Mn1	Mn1	53,3(1)	Mn1	Mn1	Mn1	67,6(3)
B1	Mn1	Mn1	53,2(2)	Mn1	Mn1	Mn1	67,2(2)
B1	Mn1	Mn1	52,6(6)				
B1	Mn1	Mn1	52,3(2)	B1	B1	B1	110,2(5)

3.1.5.3 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Das durch die Synthese erhaltene schwarze Pulver von α -MnB wurde nach sorgfältigem Verreiben in eine Kapillare gefüllt und röntgenographisch analysiert. Das so erhaltene Diffraktogramm des Produktes wurde mit dem Programm TOPAS [47] auf Basis des aus den Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodells angepasst (Abbildung 37).

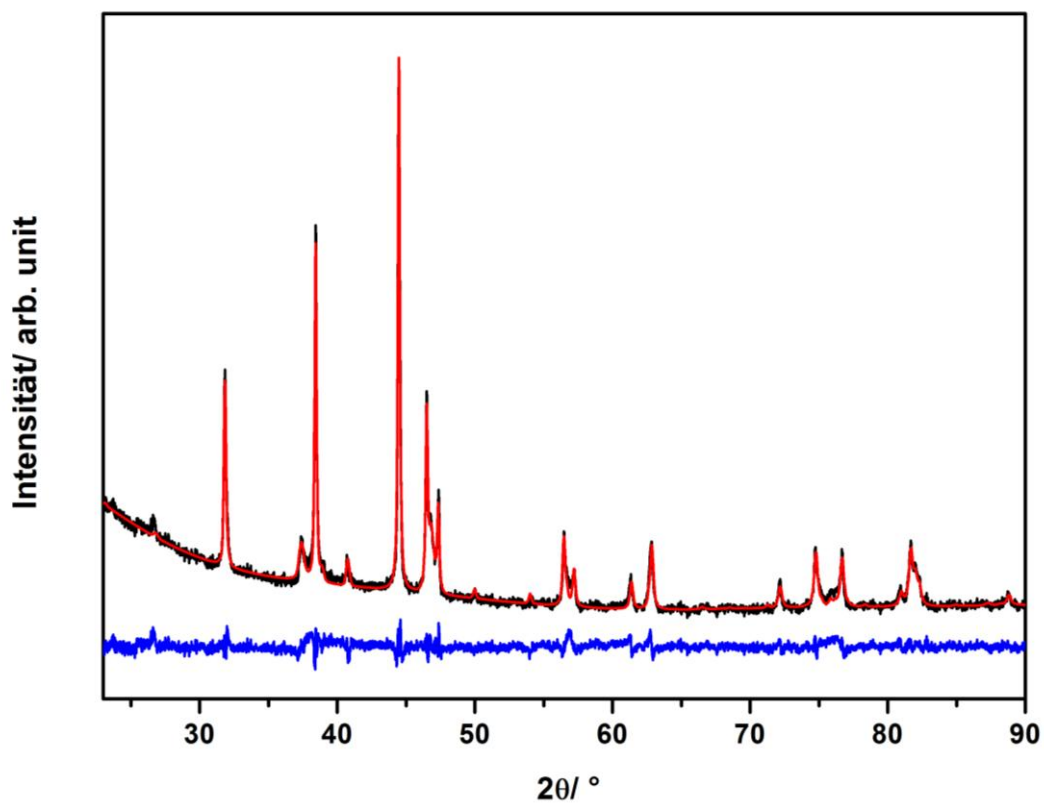


Abbildung 37: Diffraktogramm der Verbindung α -MnB (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Neben der Hauptphase α -MnB lag β -MnB als Nebenphase mit einem Anteil von 1 % vor. Die Reflexe bei 37,5 und 46,8 °/2 θ passen nicht zum Strukturmodell von α - oder β -MnB und können α' -MnB zugeordnet werden, das anscheinend ebenfalls in Spuren in der Probe vorliegt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von α -MnB.

MnB	
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
<i>T</i> /K	293
$\lambda/\text{\AA}$	1,5406
<i>a</i> /\AA	3,0186(7)
<i>b</i> /\AA	7,6766(5)
<i>c</i> /\AA	2,9548(9)
<i>V</i> /\AA ³	68,474(5)
Atomlagen	
<i>x/a</i> ; <i>y/b</i> ; <i>z/c</i>	
Mn	0; 0,1452(6); 1/4
B	0; 0,4172(5); 1/4
Besetzungsfaktoren	
Mn	1,0
B	1,0
Auslenkungsparameter	
<i>B</i> _{iso} /\AA ²	
Mn	0,4737
B	0,6553
<i>R</i> _{exp}	1,69
<i>R</i> _{wp}	2,67
<i>R</i> _p	2,05
GOF	1,58

Die Strukturinformation aus Einkristall- und Pulverdaten von α -MnB sind im Vergleich zu den Literaturwerten in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Übereinstimmung der Resultate von α -MnB ist gut.

Tabelle 8: Strukturdaten von α -MnB.

	Einkristall- strukturanalyse	Rietveld- verfeinerung	Pulver [18]	Einkristall [19]
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>			
$a/\text{\AA}$	3,0098(6)	3,0186(7)	3,01(5)	3,0234(3)
$b/\text{\AA}$	7,6390(15)	7,6766(5)	7,68(0)	7,6759(6)
$c/\text{\AA}$	2,9420(6)	2,9548(9)	2,95(5)	2,9568(2)
$V/\text{\AA}^3$	67,64(2)	68,474(5)	-	68,618(1)
Atomlagen				
$x/a; y/b; z/c$				
Mn	0; 0,1437(6); 1/4	0; 0,1452(6); 1/4	-	0; 0,146; 1/4
B	0; 0,4328(6); 1/4	0; 0,4172(5); 1/4	-	0; 0,44; 1/4

3.1.5.4 Magnetische Untersuchungen

Magnetische Eigenschaften wurden für einen Kristall von α -MnB richtungsabhängig gemessen und analysiert. Die Messungen wurden in Richtung der [001]-, [010]- und [100]-Achsen des Kristalls feldabhängig zwischen 0 T und 4 T durchgeführt.

Die Magnetisierungskurven für Messungen entlang [100] und [010] zeigten den erwarteten ferromagnetischen Verlauf. Für die Messungen entlang der kristallographischen c -Achse wurde allerdings ein ungewöhnlicher Kurvenverlauf beobachtet (Abbildung 38). Um auszuschließen, dass es sich um ein Tieftemperaturphänomen handelte, wurden die Messungen bei Temperaturen von 350 bis 450 K wiederholt. Das Verhalten wurde auch bei hohen Temperaturen beobachtet (Abbildung 39).

Dieser ungewöhnliche Kurvenverlauf kann möglicherweise auf das Phänomen zurückgeführt werden, das „*spin-canted magnetism*“ genannt wird [86]. Die Spins, die entlang der [001]-Ebene verlaufen, liegen weder horizontal noch vertikal vor, sondern sind schräg bzw. gekippt orientiert. Bei Anlegen eines externen Magnetfeldes richten sich die Spins langsam aus, überwinden den „*canted*“-Zustand und ordnen sich parallel aus. Hierbei ist zu erwähnen, dass dieser Prozess temperaturunabhängig ist.

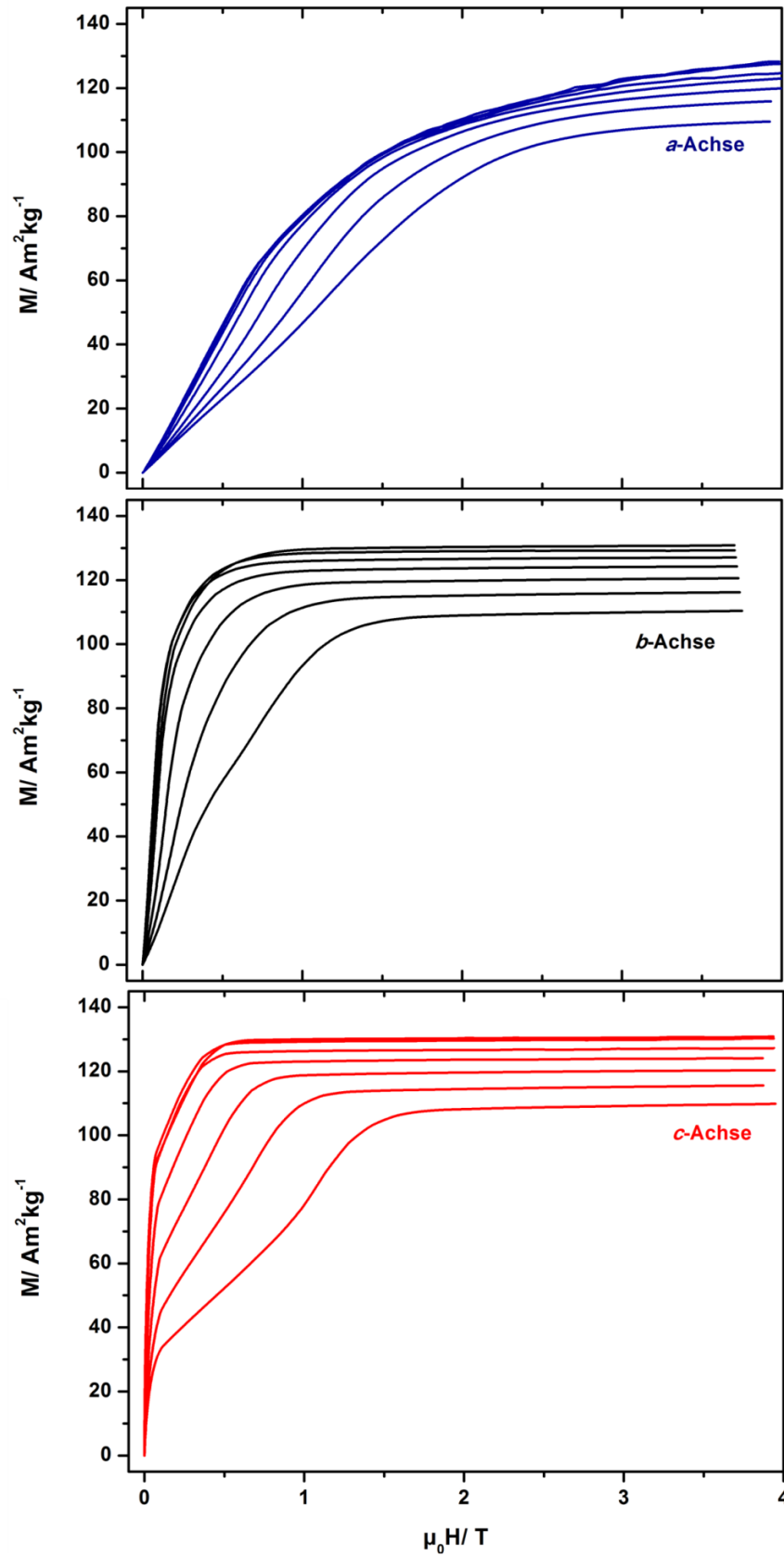


Abbildung 38: Feldabhängige magnetische Messungen eines Kristalls von α -MnB in den verschiedenen kristallographischen Richtungen bei 10 K und in einem Temperaturbereich von 50 bis 300 K, in Schritten von 50 K aufgenommen (von oben nach unten).

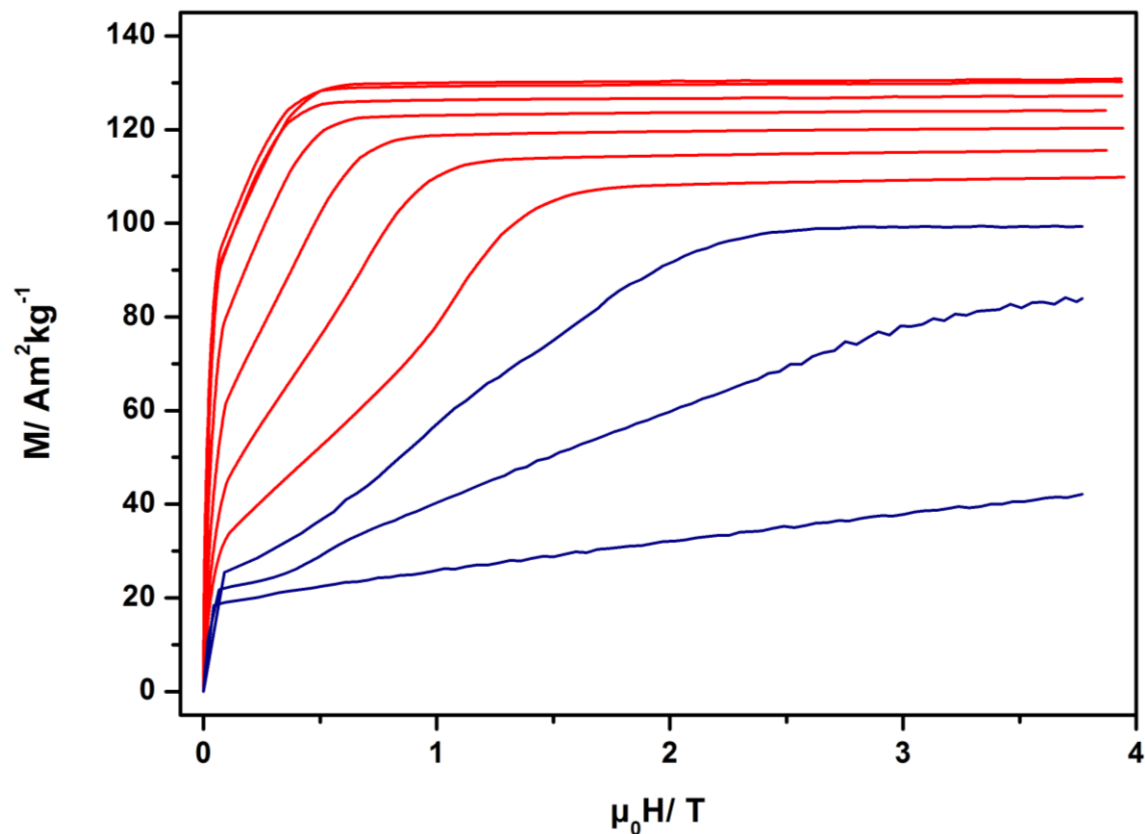


Abbildung 39: Feldabhängige magnetische Messungen von α -MnB entlang der [001]-Achse bei einer Temperatur von 10 K und einem Temperaturbereich von 50 bis 450 K (von oben nach unten) in Schritten von 50 K, Messungen von 10 bis 300 K (rot) und Messungen von 350 bis 450 K (blau).

α -MnB zeigt also zugleich „*spin-canted magnetism*“ und magnetische Anisotropie, mit einer Sättigungsmagnetisierung M_s von $130 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bei 10 K. Aus den Messwerten kann die spontane Magnetisierung und das mittlere magnetische Moment pro Mn-Atom (μ_{Mn}) errechnet werden. Die spontane Magnetisierung bei 10 K beträgt $6,16 \mu_B/\text{f.u.}$ und die mittlere Magnetisierung pro Mn-Atom demnach $1,54 \mu_B/\text{Mn}$.

3.1.5.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Eine Pulverprobe von nahezu phasenreinem α -MnB wurde mit DSC untersucht. Die Messparameter entsprachen denen, die bei der Messung von α' -MnB verwendet worden waren (Abschnitt 3.1.4.4), wobei die Messung bis 533 K stattfand, da für höhere Temperaturen keine weiteren Veränderungen erwartet wurden. Die eingebrachte Masse betrug 46,15 mg, und die Probe wurde in drei Zyklen vermessen. Ein ausgeprägtes Maximum trat bei einer Temperatur

von 450 K in der DSC-Aufheizkurve auf. Der Phasenübergang war reversibel, in der Abkühlkurve war ein exothermer Peak bei einer Temperatur von 443 K zu beobachten. Zusätzlich wurden Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt, um den beobachteten Übergang zweiter Ordnung genauer zu analysieren. Dazu wurden 27,27 mg α -MnB in einem Korundtiegel von 323 bis 680 K untersucht. In Abbildung 40 sind Ausschnitte einer der drei DSC-Kurven sowie die c_p -Kurve zu sehen. Die c_p -Analyse lieferte $T_c = 456$ K und $c_p = 0,77$ Jg⁻¹K⁻¹. Die magnetische Übergangstemperatur von α -MnB beträgt 456 K.

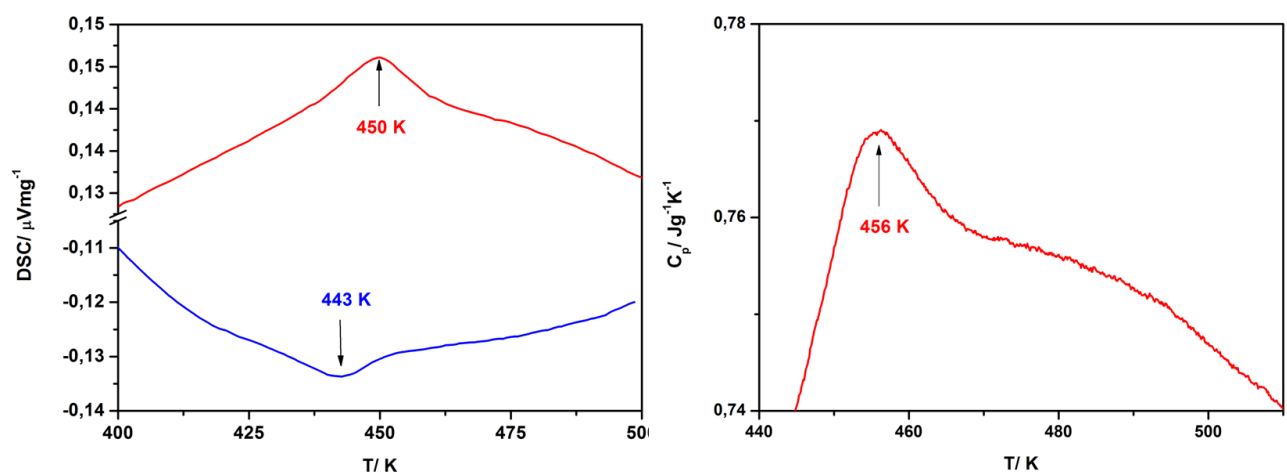


Abbildung 40: Thermoanalyse von α -MnB: DSC-Messungen (links; Aufheizkurve, rot; Abkühlkurve, blau) und c_p -Messung (rechts).

3.1.5.6 Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugungsuntersuchungen von α -MnB wurden vergleichbar zu denen von α' -MnB (siehe Kapitel 3.1.4.5) durchgeführt. Es wurde von 1,5 K bis zu einer Temperatur von 300 K gemessen. Die Diffraktogramme der Neutronenbeugungsexperimente sind Abbildung 41 zu entnehmen. Ein Diffraktogramm, das bei 300 K gemessen worden war, wurde basierend auf dem in Kapitel 3.1.5.2 beschriebenen Strukturmodell angepasst und ist in Abbildung 42 gezeigt. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse (Programm GSAS-II [51]) gibt Tabelle 9.

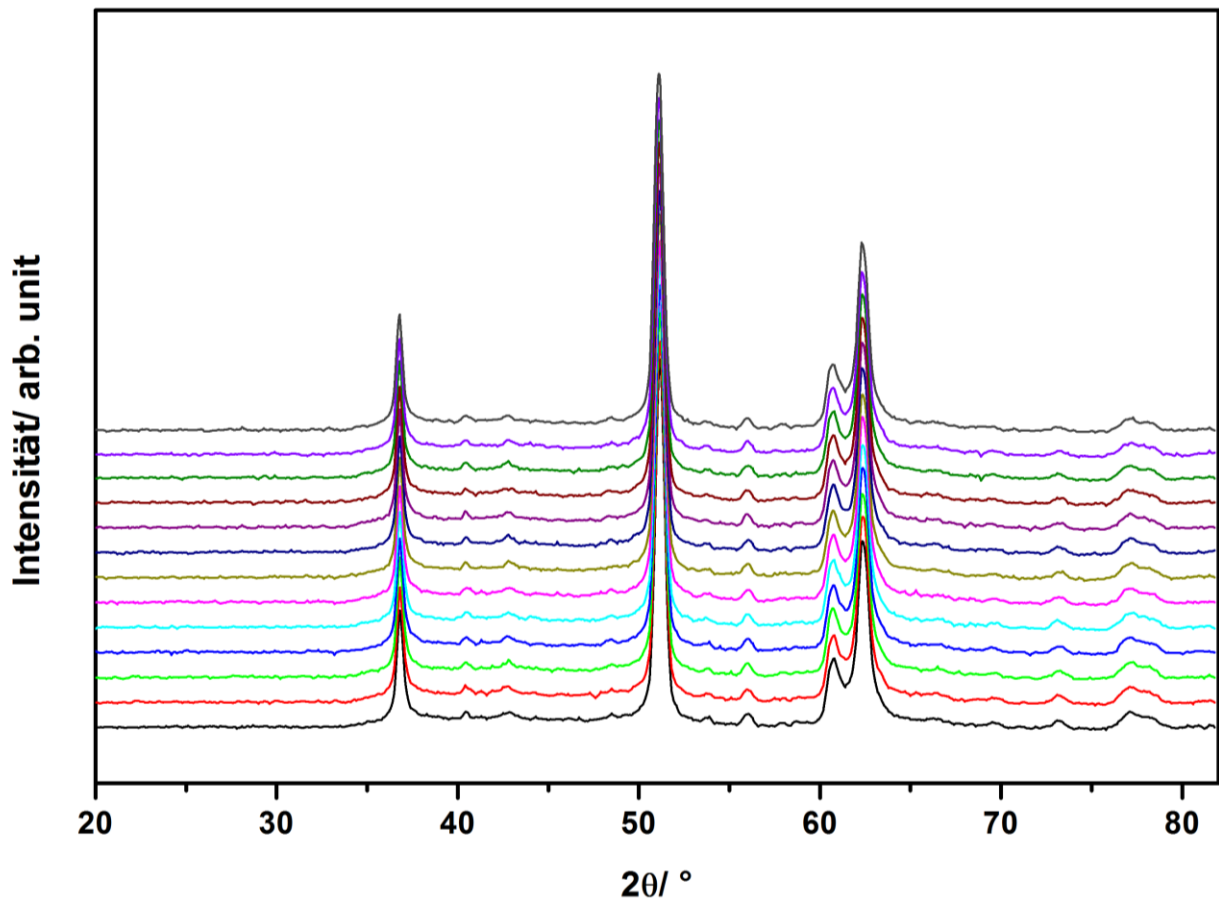


Abbildung 41: Neutronendiffraktogramme von α -MnB bei Temperaturen von 1,5 (unten) bis 300 K (oben) in einem Bereich von 20 – 82 $^{\circ}2\theta$.

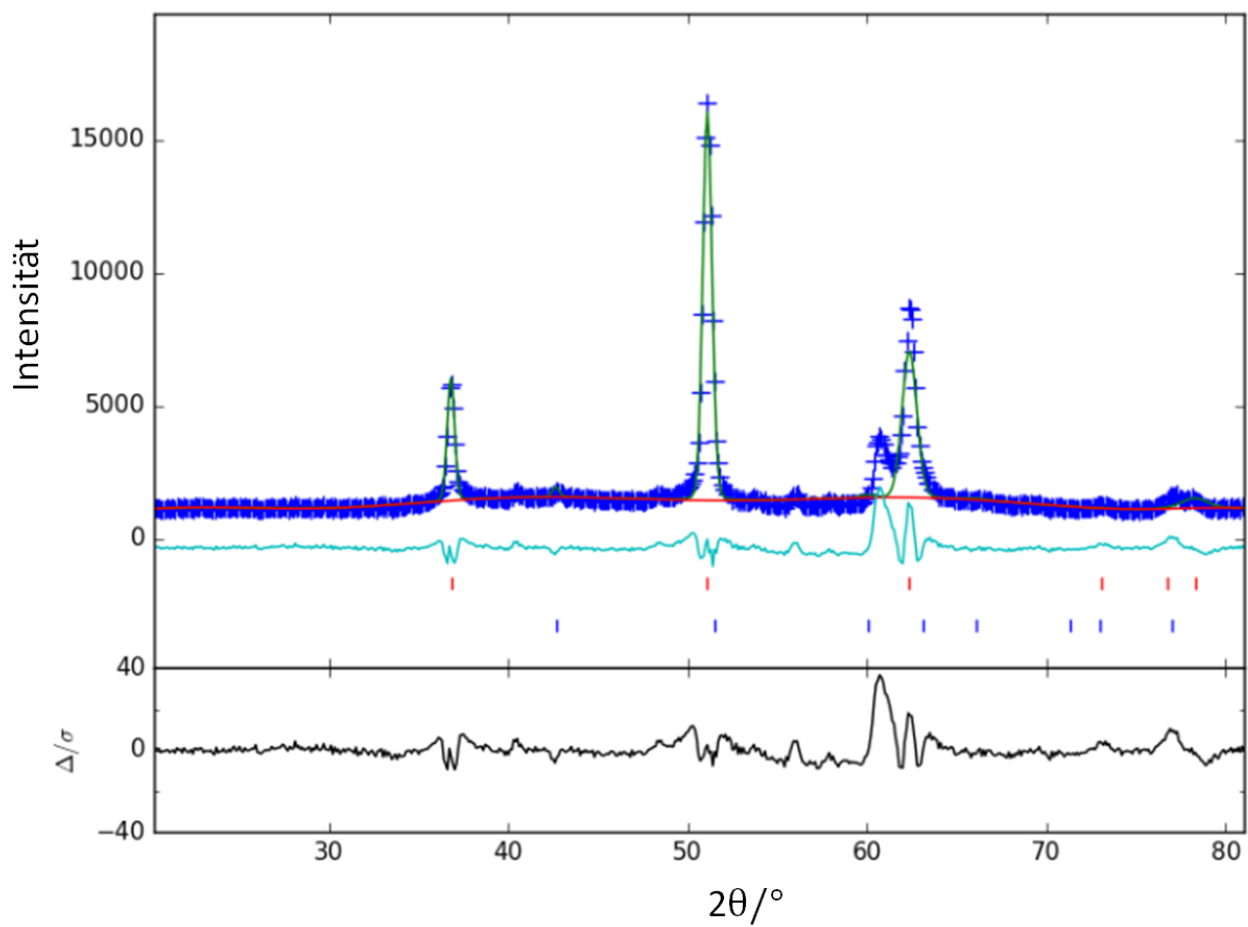


Abbildung 42: Diffraktogramm des Neutronenbeugungsexperimentes von α -MnB bei 300 K (blaue Kreuze: gemessen, grün: berechnet, türkis/schwarz: Differenz, rote Striche: Strukturmodell α -MnB, blaue Striche: Strukturmodell β -MnB).

Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Neutronenbeugung von α -MnB.

MnB	
Raumgruppe	$Cmcm$ (Nr. 63)
$\lambda/\text{\AA}$	2,41545
$a/\text{\AA}$	3,009(4)
$b/\text{\AA}$	7,654(2)
$c/\text{\AA}$	2,942(1)
$V/\text{\AA}^3$	67,769(9)
Atomlagen $x/a; y/b; z/c$	
Mn	0; 0,133(1); 1/4
B	0; 0,429(7); 1/4

Die Wellenlänge wurde zu 2,41545 Å verfeinert. Die Verfeinerung zeigt deutlich, dass sich das Diffraktogramm mit den Strukturmodellen von α - und β -MnB (~ 3 wt% β -MnB) gut anpassen lässt. Es traten jedoch mehrere kleine Reflexe bei 40,1, 48,2, 53,7, 55,9 und 60,5 $^{\circ}/2\theta$ auf, welche zu keinem dieser Strukturmodelle von α - oder β -MnB passen oder einem anderen bekannten Manganborid zugeordnet werden konnten. Der auffällige Reflex bei 60,5 $^{\circ}/2\theta$ entspricht dem unbekannten Reflex, der auch bei α' -MnB auftritt (Kapitel 3.1.4.1). Es kann vermutet werden, dass die Reflexe, die nicht zugeordnet werden konnten, auf eine antiferromagnetische Ordnung hinweisen, da sie in den Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht detektiert wurden.

3.1.5.7 Schlussfolgerungen

Durch chemische Transportreaktionen wurde α -MnB erfolgreich in Form von Kristallen und Pulvern erhalten. Die Kristallstruktur konnte durch Einkristall- und Pulverdiffraktometrie bestimmt werden. Erstmals konnten bestimmte physikalische Eigenschaften wie richtungsabhängiger Magnetismus und Wärmekapazität bestimmt werden. Außerdem wurden Neutronenbeugungsexperimente sowie DSC-Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt. Eine Sättigungsmagnetisierung von 130 Am²kg⁻¹ und eine spontane Magnetisierung von 6,16 μ_B /f.u. wurde bestimmt. Die Curie-Temperatur wurde zu 456 K bestimmt. In den Neutronendaten wurden Reflexe detektiert, die auf eine magnetische Struktur hinweisen.

3.1.6 Charakterisierung der Kristalle und Pulverproben von β -MnB

3.1.6.1 Digitalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Unter dem Digitalmikroskop wurde ersichtlich, dass die Produkte der Umsetzung von Mn und B zu β -MnB aus Pulver und darauf gewachsenen nadelförmigen Kristallen bestanden (Abbildung 43). Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Kristalle sehr dünn sind.

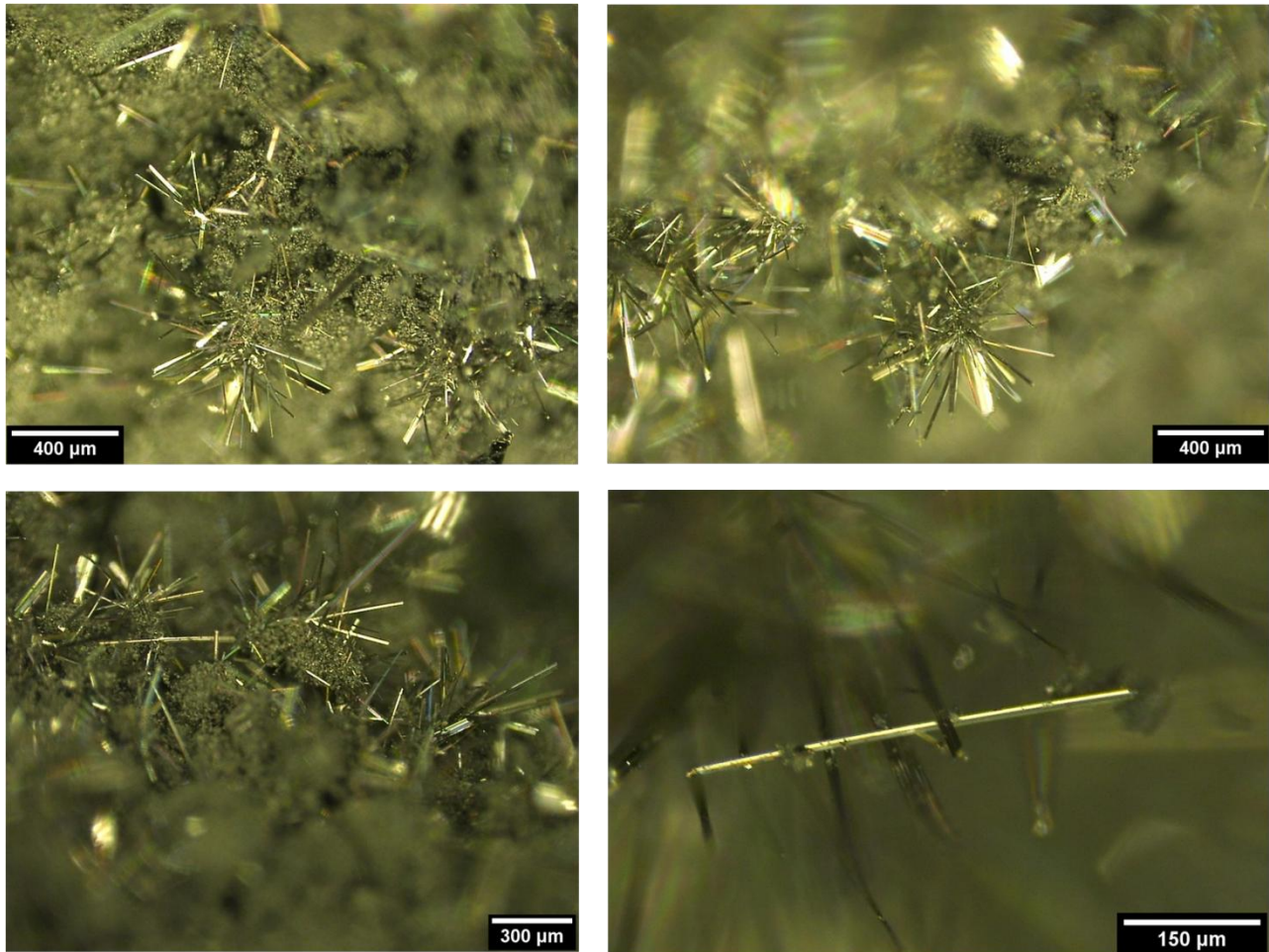


Abbildung 43: *Digitalmikroskopische Aufnahmen β -MnB.*

Um die Form der Kristalle besser beschreiben zu können, wurden zusätzlich rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Diese sind in der Abbildung 44 gezeigt. Der nadelförmige Habitus der Kristalle ist gut zu erkennen. Die mittlere Kristalllänge lag zwischen 300 und 400 μm .

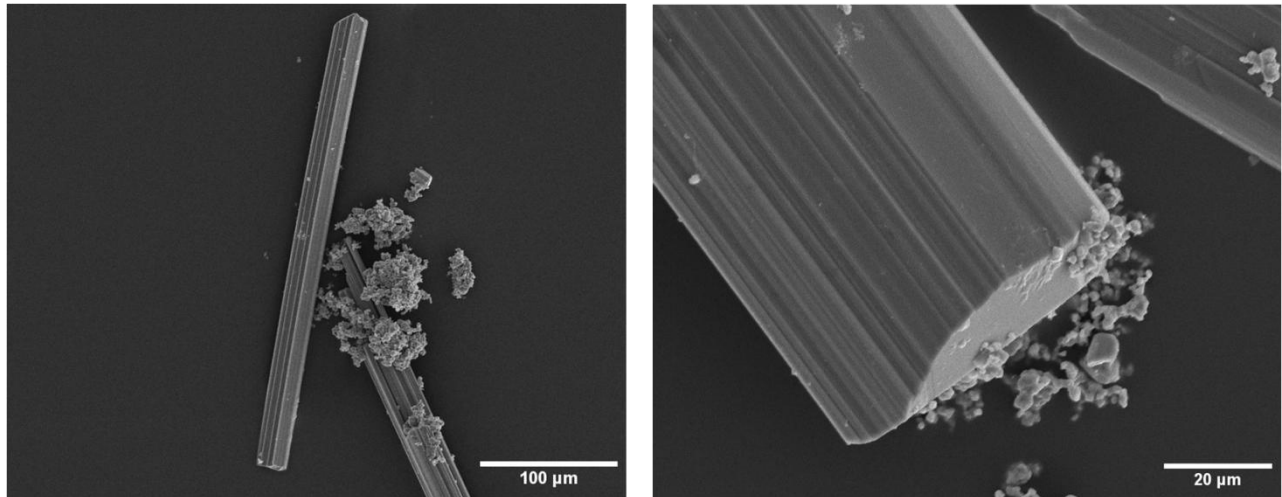


Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines β -MnB-Kristalls.

3.1.6.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchung und Strukturbeschreibung

Das durch die Synthese erhaltene graue Pulver wurde nach sorgfältigem Verreiben in eine Kapillare überführt und röntgenographisch untersucht. Das Produkt war phasenreines β -MnB. Die Struktur von β -MnB konnte aus Einkristalldaten mittels Direkter Methoden bestimmt werden (Kapitel 3.1.6.5). Die Verfeinerung der gemessenen Datensätze lieferte allerdings keine zufriedenstellenden Gütefaktoren, was auf die Kristallgeometrie (sehr lange, extrem dünne Nadeln) zurückgeführt wurde. Aus diesem Grund wurden die Röntgenpulverdaten auf Basis dieses Strukturmodells mit dem Programm TOPAS [47] verfeinert. Das angepasste Diffraktogramm ist in Abbildung 45 gezeigt.

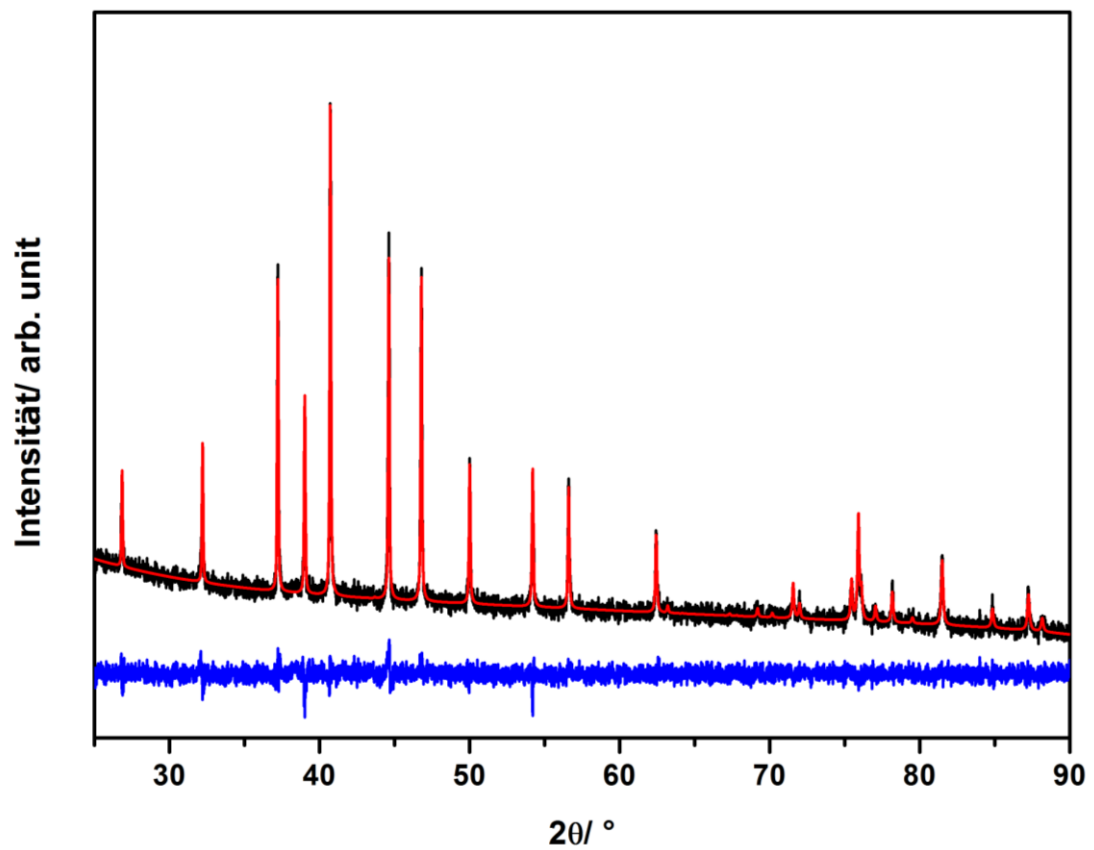


Abbildung 45: Diffraktogramm von β -MnB (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Die durch Rietveld-Analyse erhaltenen Informationen sind in Tabelle 10 und 11 zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von β -MnB verglichen zu Literaturdaten von β -MnB [64].

	MnB	MnB [64]
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)	
T/K	293	-
$\lambda/\text{\AA}$	1,5406	-
$a/\text{\AA}$	5,5605(0)	5,560
$b/\text{\AA}$	2,9738(0)	2,977
$c/\text{\AA}$	4,1443(4)	4,145
$V/\text{\AA}^3$	68,5293(1)	68,61
R_{exp}	2,00	-
R_{wp}	2,01	-
R_p	1,57	-
GOF	1,00	-

Tabelle 11: Atomlagen, Besetzungsfaktoren (Occ) und isotrope Auslenkungsparameter von β -MnB verglichen zu den Literaturdaten von β -MnB [64] (unten).

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Occ	$B_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Mn1	4c	0,1752(3)	1/4	0,1216(7)	1,0	0,3869
B1	4c	0,0348(1)	1/4	0,6080(2)	1,0	0,6474
Mn1	4c	0,18	1/4	0,125	-	-
B1	4c	0,031	1/4	0,614	-	-

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Strukturinformationen von β -MnB werden mit der Literatur [64] verglichen und zeigen gute Übereinstimmungen miteinander. Wie in der Struktur von α -MnB bilden die Boratome Zickzackketten. Die Ketten verlaufen entlang b und sind antiparallel zueinander ausgerichtet. Es handelt sich um den FeB-Strukturtyp. Die Manganatome liegen zwischen den Ketten. Vier Bor- und vier Manganatome befinden sich in der Elementarzelle. Die Elementarzelle ist in Abbildung 46 gezeigt und die Atomabstände sind Tabelle 12 zu entnehmen.

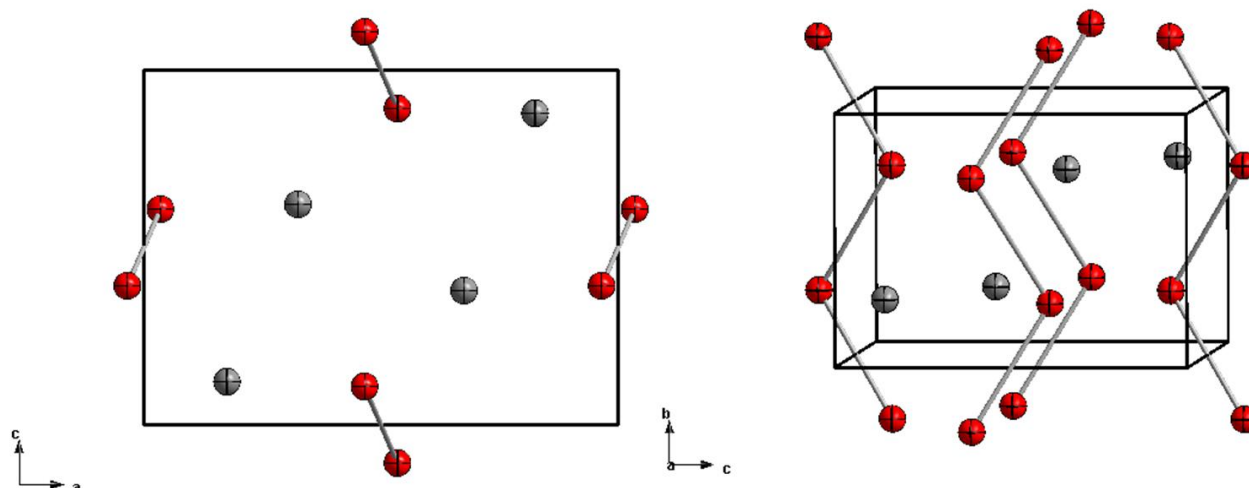


Abbildung 46: Struktur von β -MnB, Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse (links) und entlang der kristallographischen a -Achse (rechts); rot: B-Atome, grau: Mn-Atome.

Tabelle 12: Atomabstände von β -MnB.

A1	A2	Atomabstand/Å
Mn1	B1	2,161(9)
Mn1	B1	2,194(2)
Mn1	B1	2,197(8)
Mn1	B1	2,214(2)
Mn1	B1	2,267(2)
Mn1	Mn1	2,650(2)
Mn1	Mn1	2,682(6)
B1	B1	1,778(1)

Die B-B-Bindungslänge innerhalb der Kette beträgt 1,778(1) Å, zwischen den Ketten ist der kürzeste B-B-Abstand 3,019(1) Å. Die Mn1-Mn1-Atome haben zwei unterschiedliche Abstände zueinander, 2,650(2) Å und 2,682(6) Å. Die Mn1-B1-Abstände liegen zwischen 2,267(2) und 2,161(9) Å. Die Strukturmodelle sind in Abbildung 47 und 48 zu sehen. Die Information über die Bindungswinkel befindet sich in Tabelle 13.

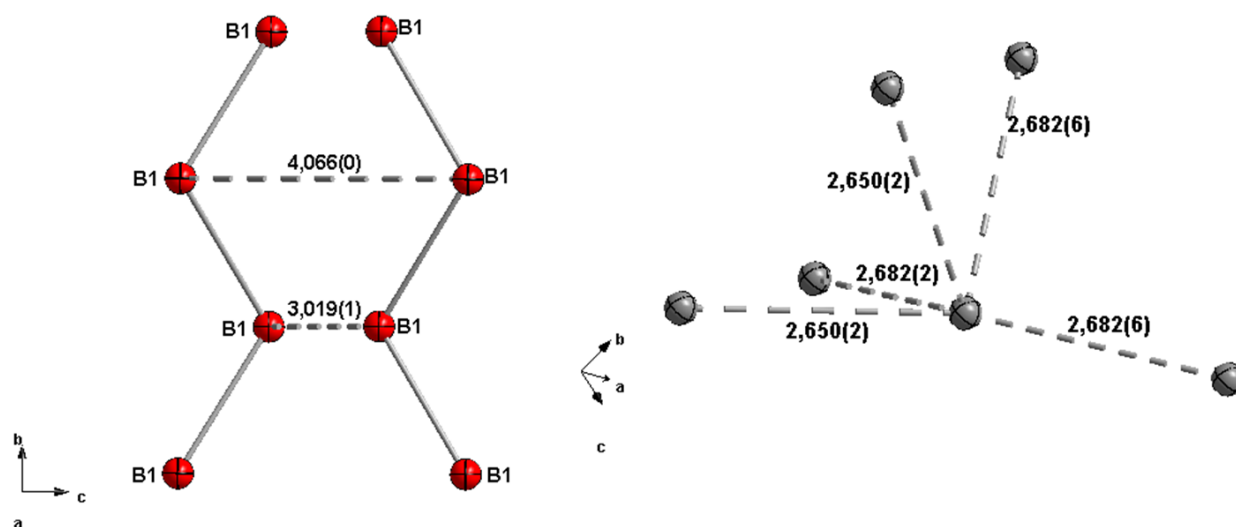


Abbildung 47: Strukturmotive in β -MnB.

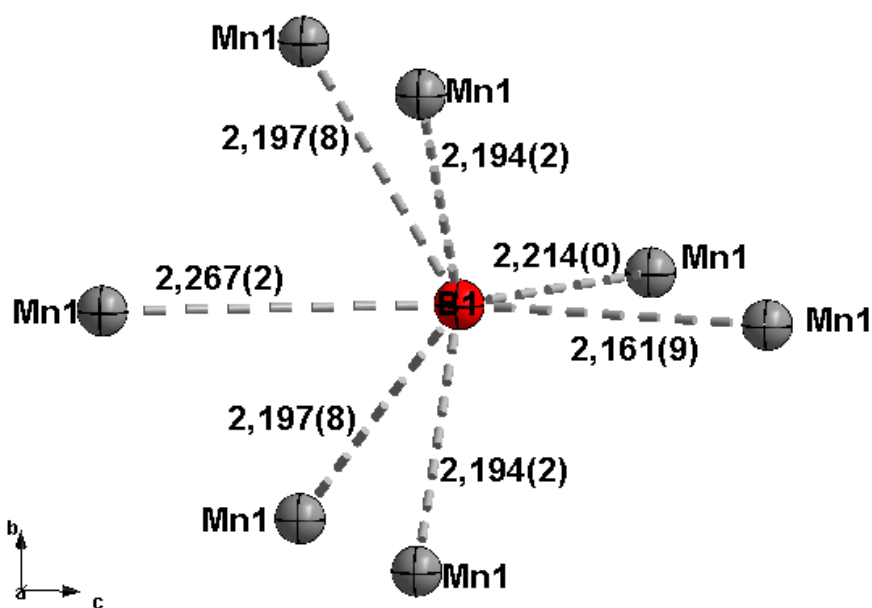


Abbildung 48: Koordination der Boratome in der Verbindung β -MnB.

Tabelle 13: Bindungswinkel in β -MnB.

A1	A2	A3	Winkel/°	A1	A2	A3	Winkel/°
Mn1	B1	B1	149,5(4)	Mn1	B1	Mn1	146,4(2)
Mn1	B1	B1	138,6(7)	Mn1	B1	Mn1	120,1(8)
Mn1	B1	B1	136,6(3)	Mn1	B1	Mn1	100,6(3)
Mn1	B1	B1	134,3(4)	Mn1	B1	Mn1	97,4(3)
Mn1	B1	B1	107,2(9)	Mn1	B1	Mn1	95,1(9)
Mn1	B1	B1	103,2(5)	Mn1	B1	Mn1	93,0(2)
Mn1	B1	B1	86,8(5)	Mn1	B1	Mn1	54,3(5)
Mn1	B1	B1	84,7(3)	Mn1	B1	Mn1	52,8(3)
Mn1	B1	B1	48,1(3)				
Mn1	B1	B1	47,5(7)	B1	B1	Mn1	137,6(8)
				B1	B1	Mn1	134,9(9)
B1	Mn1	Mn1	146,7(0)	B1	B1	Mn1	123,2(0)
B1	Mn1	Mn1	138,7(9)	B1	B1	Mn1	66,9(9)
B1	Mn1	Mn1	135,6(0)	B1	B1	Mn1	65,6(3)
B1	Mn1	Mn1	132,4(3)				
B1	Mn1	Mn1	85,7(3)	Mn1	Mn1	Mn1	145,9(0)
B1	Mn1	Mn1	76,0(2)	Mn1	Mn1	Mn1	144,3(2)
B1	Mn1	Mn1	74,8(5)	Mn1	Mn1	Mn1	104,2(3)
B1	Mn1	Mn1	73,9(0)	Mn1	Mn1	Mn1	101,9(2)
				Mn1	Mn1	Mn1	68,1(1)
B1	Mn1	B1	150,7(5)	Mn1	Mn1	Mn1	67,9(2)
B1	Mn1	B1	132,6(6)				
B1	Mn1	B1	48,4(4)	B1	B1	B1	113,4(9)

3.1.6.3 Transmissionselektronenmikroskopie

In Abbildung 49 ist die Hellfeldaufnahme sowie das Elektronenbeugungsbild einer dünnen Probe von β -MnB dargestellt. Das Pulver weist einen homogenen und kristallinen Charakter auf. In dem markierten Bereich wurde eine SAED-Aufnahme gemacht. Auf Grundlage des

Strukturmodells von β -MnB im FeB-Strukturtyp wurde das Beugungsmuster indiziert. Elektronenbeugungsuntersuchungen bestätigten, dass es sich um β -MnB handelte.

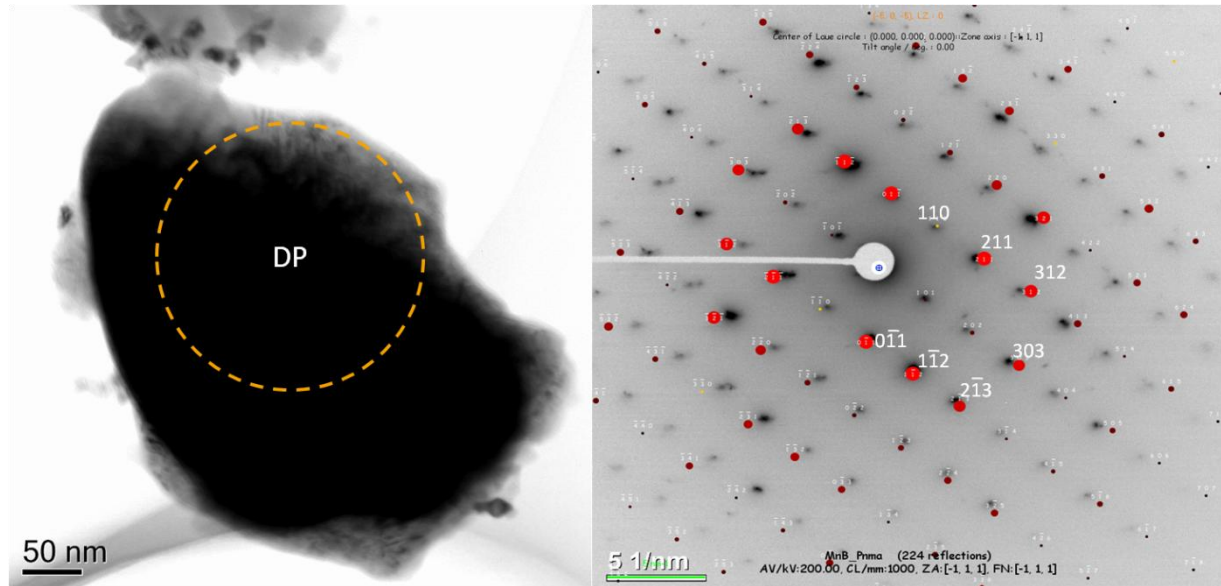


Abbildung 49: TEM-Hellfeldaufnahmen eines β -MnB-Partikels (links) und Elektronenbeugungsbild, aufgenommen in $[-111]$ -Richtung (rechts).

3.1.6.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Differenzkalorimetrische Messungen an β -MnB (43,6 mg) wurden im Temperaturbereich von 323 bis 783 K, wie in Kapitel 3.1.5.5 beschrieben, durchgeführt. Die Messungen wurden dreimal wiederholt. Die c_p -Analyse wurde ebenfalls in Abschnitt 3.1.5.5 beschrieben und für β -MnB (33,17 mg) durchgeführt. Ausschnitte der DSC-Kurven sowie der c_p -Kurve sind in Abbildung 50 gezeigt.

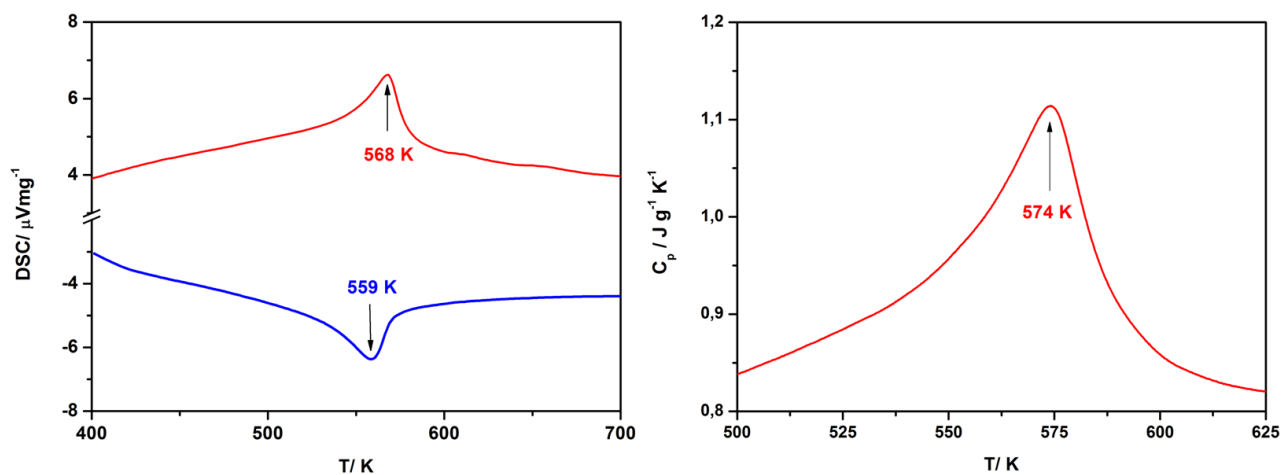


Abbildung 50: Thermoanalyse von β -MnB, DSC-Messungen (links; Aufheizkurve, rot; Abkühlkurve, blau) und c_p -Messungen (rechts).

Es ist ein scharfes Maximum bei 568 K in der Aufheizkurve zu beobachten, welches reversibel in der Abkühlkurve bei 559 K auftritt. Diese Werte bestätigen die literaturbekannten Ergebnisse für die Curie-Temperatur von β -MnB [72, 74, 75]. Die Messungen der c_p -Werte zeigt ein Maximum bei 574 K, $c_p = 1,12 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die magnetische Umwandlungstemperatur von β -MnB unterscheidet sich von α -MnB (Abschnitt 3.1.5.5).

Die Curietemperatur von α -MnB unterscheidet sich von der T_c von β -MnB [72, 74, 75] (Kapitel 3.1.6.4). Dieses Verhalten ist nicht vergleichbar mit FeB, da α -FeB und β -FeB die selbe Curietemperatur von 580-600 K zeigen [85].

3.1.6.5 Einkristallanalyse

Die Synthese und die Vorbereitung der Kristalle von β -MnB für die Einkristallanalyse erfolgte wie oben beschrieben (Kapitel 2.2.1.2 und 3.1.5.1). Zur Vorbereitung von richtungsabhängigen magnetischen Messungen von β -MnB wurde die Orientierung der kristallographischen Achsen in Bezug zu den makroskopischen Kristallachsen bestimmt. Dazu wurden Einkristallmessungen durchgeführt. Die Kristalle der Hochtemperaturmodifikation von MnB waren sehr dünn, was die Handhabung und Messungen erschwerte. Die kristallographische a -Achse konnte durch Einkristallmessung erzwungen erfasst werden.

Tabelle 14: Einkristallanalyse von β -MnB.

Summenformel	MnB
Kristallgröße/mm ³	0,1331 x 0,1453 x 0,5266
Farbe und Form des Kristalls	rötlich-braun, nadelförmig
Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterparameter/Å	
<i>a</i>	5,5389(2)
<i>b</i>	2,9622(6)
<i>c</i>	4,1266(8)
Zellvolumen/Å ³	67,71(2)
Z	4
$\rho_{\text{cryst}}/\text{gcm}^{-3}$	6,45

Die kristallographische Dichte wurde mit der durch die pyknometrische Methode ermittelten Dichte verglichen. Es wurde ein Wert von durchschnittlich $6,2409 \text{ gcm}^{-3}$ gemessen, welcher 3,2 % von der kristallographischen Dichte abwich (Abbildung 51).

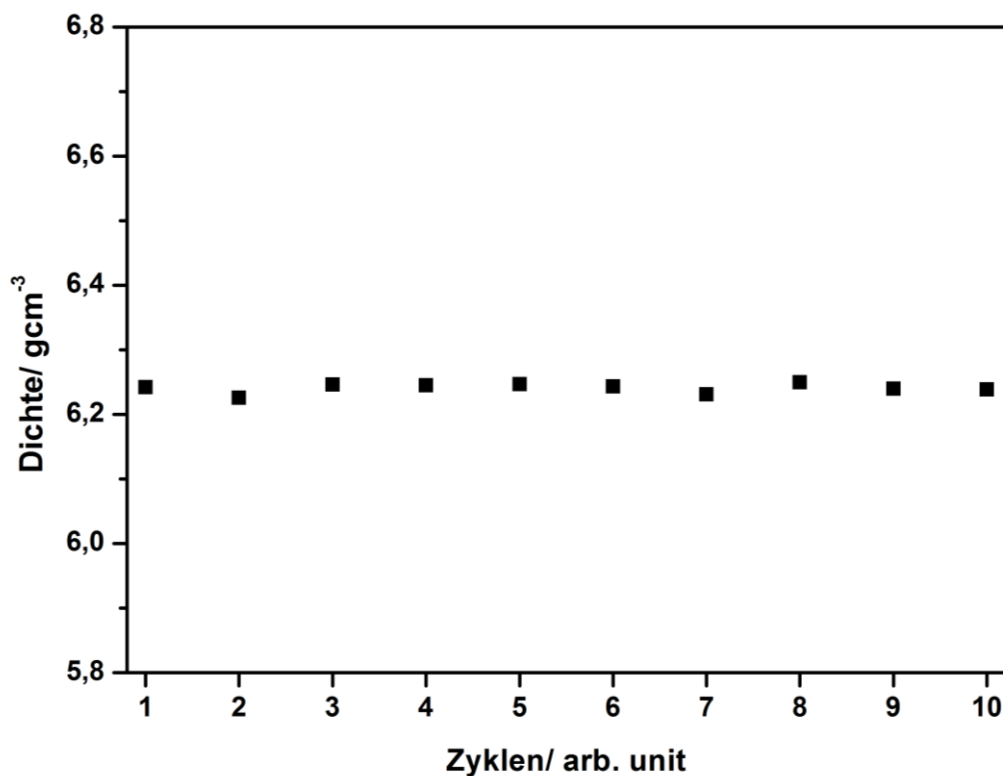


Abbildung 51: Dichte von β -MnB.

3.1.6.6 Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Eigenschaften eines Einkristalls von β -MnB wurden untersucht. Hierzu wurden feldabhängige Messungen durchgeführt. Es wurde entlang der kristallographischen b - und c -Achse gemessen und ein Feld von bis zu 15 T angelegt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 10 bis 300 K durchgeführt.

Die Dünne der Kristalle verursachte auch bei den magnetischen Messungen Probleme, sodass eine Messung in Richtung der a -Achse nicht möglich war. Die feldabhängigen Messungen am Einkristall bis 4 T sind in Abbildung 52 gezeigt.

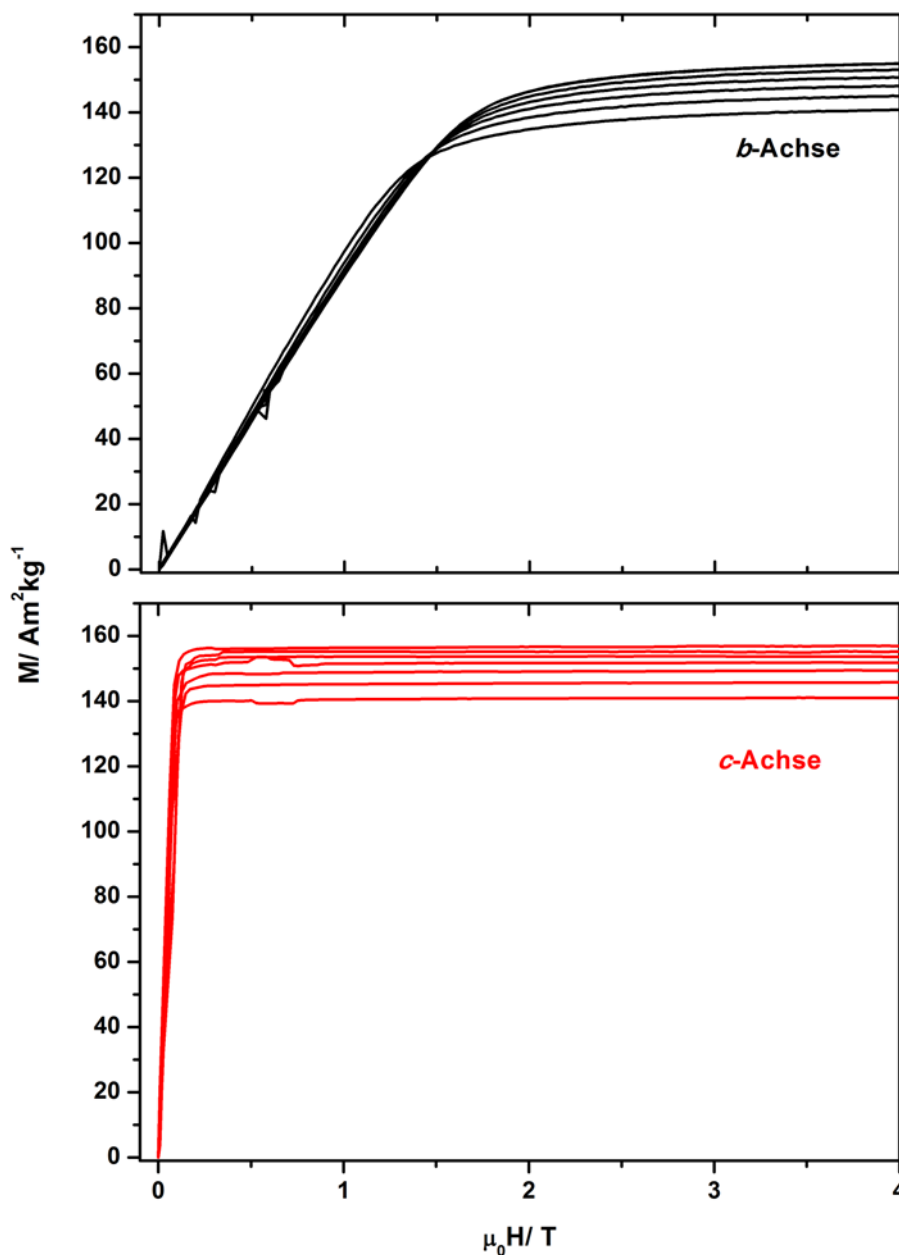


Abbildung 52: *Feldabhängige magnetische Messungen von einkristallinem β -MnB entlang $[010]$ und $[001]$.*

Abbildung 52 ist zu entnehmen, dass wie in der Literatur beschrieben magnetische Anisotropie vorliegt und die Verbindung ferromagnetisch ist. Für diese Phase wurde eine Sättigungsmagnetisierung von $156 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bei 10 K bestimmt. Die spontane Magnetisierung bei 10 K beträgt $7,36 \mu_B/\text{f.u.}$ und die mittlere Magnetisierung pro Mn-Atom $1,84 \mu_B$.

Neben den feldabhängigen magnetischen Messungen am Kristall wurden zusätzlich temperaturabhängige magnetische Messungen an pulverförmigen Proben bei Feldern von 0,1, 1 und 2 T und in einem Temperaturbereich von 350 bis 650 K durchgeführt (Abbildung 53).

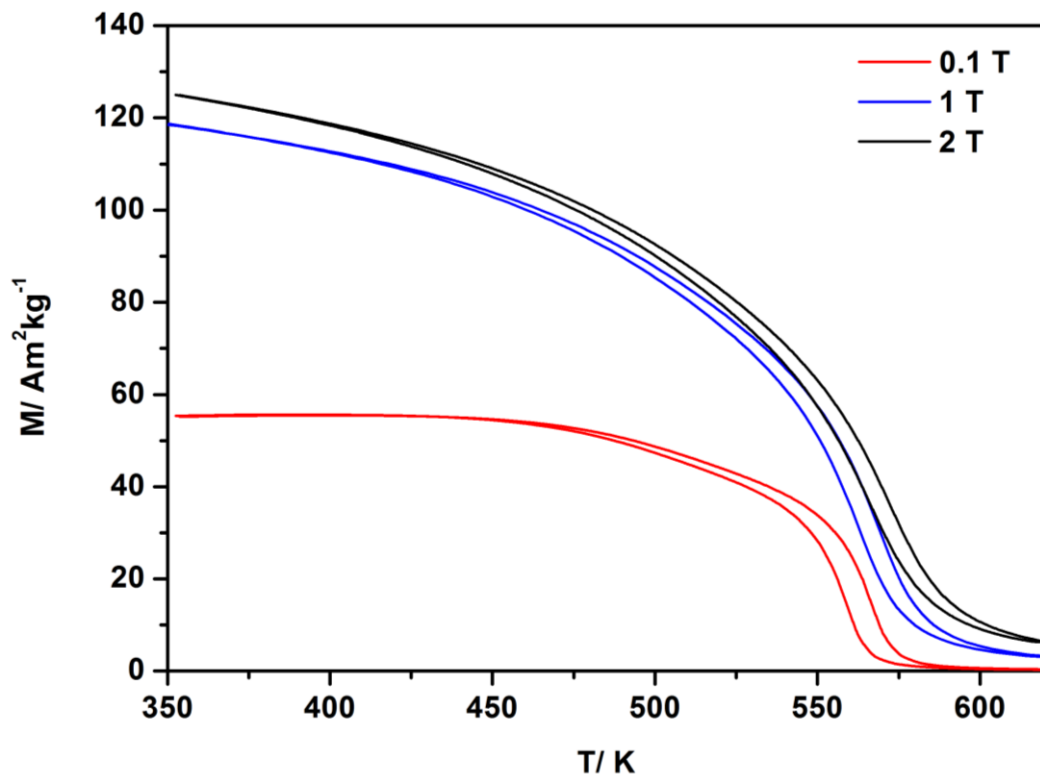


Abbildung 53: Magnetische Messungen von mikrokristallinem β -MnB im Temperaturbereich von 350 bis 600 K.

Aus den in Abbildung 53 dargestellten Kurven kann die magnetische Übergangstemperatur bestätigt werden. Dieser Wert liegt, wie oben beschrieben, für β -MnB bei einer Temperatur von 568 K bei 0,1 T.

3.1.6.7 Schlussfolgerungen

Durch chemische Transportreaktionen war es möglich, β -MnB, die Hochtemperaturmodifikation von Manganmonoborid, sowohl in Pulverform herzustellen als auch Kristalle zu züchten. Nach erfolgreicher Synthese wurden die Produkte charakterisiert. Es wurden röntgenographische, mikroskopische, thermoanalytische und magnetische Messungen durchgeführt. Durch Beugungsexperimente konnte auf Struktur und Phasenreinheit überprüft werden. Die Problematik der erzwungen erfassten kristallographischen a -Achse, die sich bei der Einkristallmessung zeigte, wiederholte sich bei den magnetischen feldabhängigen Messungen. Die Sättigungsmagnetisierung von β -MnB bei

10 K beträgt $156 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, die spontane Magnetisierung wurde zu $7,36 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ und die Curie-Temperatur zu 568 K bestimmt. DSC und c_p -Messungen korrelieren mit den ermittelten Werten. Die Ergebnisse bestätigen die Literaturwerte [20, 72, 74].

3.2 Ternäre Boride

3.2.1 Stand der Literatur zu $(\text{Mn}_x\text{M}_{1-x})\text{B}$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$

Es sind viele Monoboride der Übergangsmetalle bekannt, z.B. TiB, VB, CrB, MnB, FeB, CoB, NiB, NbB, MoB, TaB und WB. Einige von ihnen kristallisieren im CrB-Typ und andere im FeB-Typ. Mischkristalle sind nur in einigen Systemen bekannt [79]. In den Arbeiten [81, 82, 85] wurde von der Verbindung FeB im CrB-Typ berichtet.

Die Mischkristallreihen $(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})\text{B}$ und $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{B}$ im FeB-Typ wurden von PRADELLI et al. [87] synthetisiert und untersucht. Die Synthese erfolgte im Lichtbogen unter Inertgas und durch längeres Erhitzen des Probengemisches. In der Arbeit von FRIES et al. [72] wurde die Synthese von $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x})\text{B}$, $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{B}$, MnB und FeB im FeB-Typ beschrieben und die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen diskutiert.

3.2.2 Synthese von $\text{Mn}_{0,5}\text{M}_{0,5}\text{B}$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$

Die Synthesen der Verbindungen $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$ wurden wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben erprobt. Details hierzu finden sich in Tabelle 15.

Tabelle 15: Synthese von $(\text{Mn},\text{M})\text{B}$ mit $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$.

Produkt	$\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$	$\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$	$\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$
m_{Mn}/mg	247,23	247,23	247,23
m_{M}/mg	251,28	265,19	234
m_{B}/mg	97,29	97,29	97,29
Temperatur/K	1273	1273	1223
Dauer/h	336	336	336

3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der erhaltenen Pulverproben wurden diese einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen. Für die Auswertung der Daten wurde das Programm WinX^{POW} [46]

genutzt und die erhaltenen Diffraktogramme mit Literaturdaten verglichen. Die Gitterparameter der Verbindungen wurden anschließend mit der Rietveld-Methode (Programm TOPAS [47]) verfeinert.

Abbildung 54 zeigt die Diffraktogramme von den binären Verbindungen MnB und FeB, sowie den ternären Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$. Alle Diffraktogramme konnten mit dem Strukturmodell von $\beta\text{-MnB}$ [88] bzw. $\beta\text{-FeB}$ [89] angepasst werden; die Verbindungen kristallisieren isotyp.

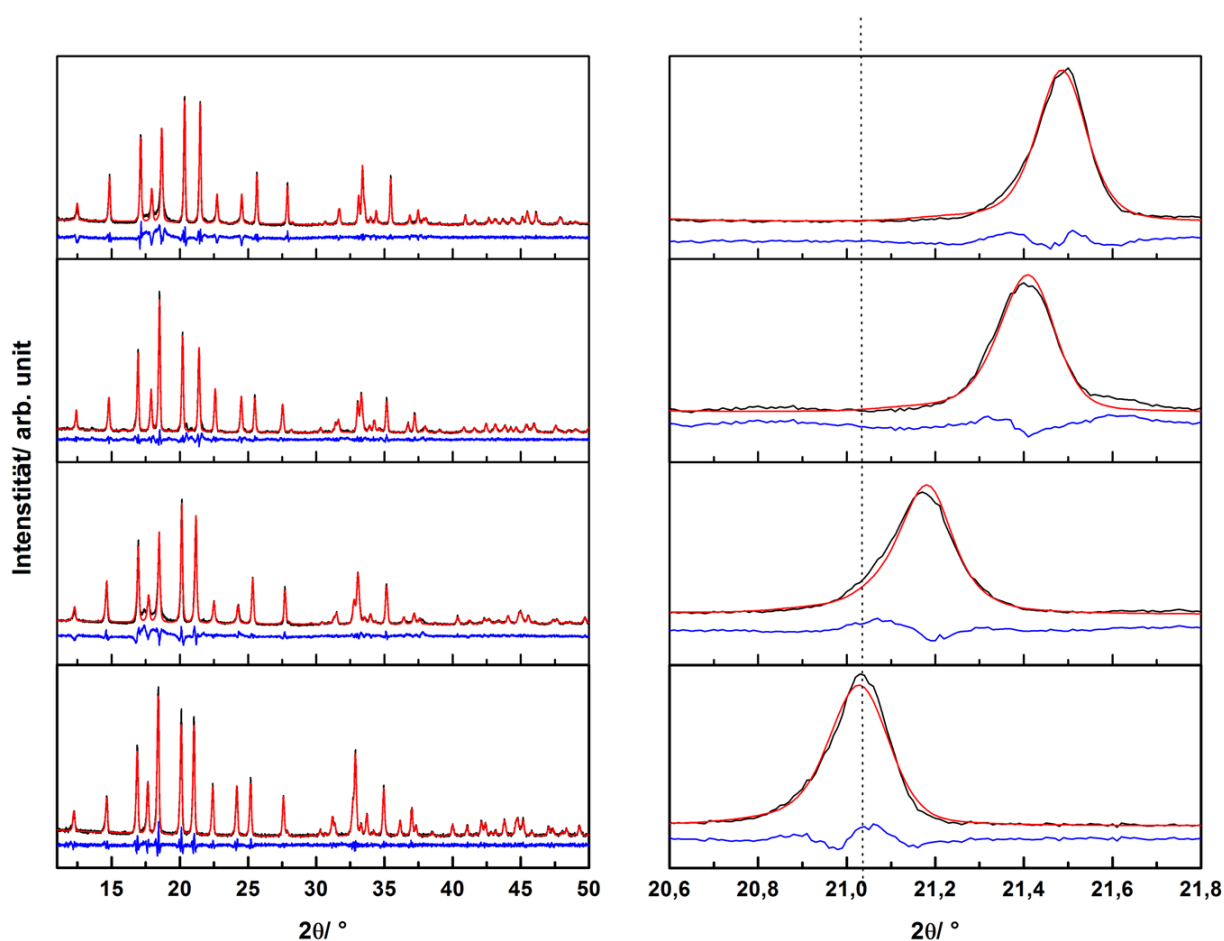


Abbildung 54: Diffraktogramme der Verbindungen MnB, $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$ und FeB von unten nach oben (links) und Vergrößerung des Reflexes [102] (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Die Produkte waren phasenrein. Mit Einbau von Fe bzw. Co in MnB erfolgte eine Verschiebung der Reflexe zu größeren 2θ -Werten. Die verfeinerten Gitterparameter werden in Abbildung 55 und Tabelle 16 zusammengefasst und mit den Literaturdaten von CoB verglichen.

Tabelle 16: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von MnB und FeB und von ternären Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Co_{0,5}B$ und $Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$, Gitterparameter von CoB (Literaturwerte [90] zum Vergleich).

	MnB	$Mn_{0,5}Co_{0,5}B$	$Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$	FeB	CoB [90]
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)				-
<i>T</i> /K	295				-
$\lambda/\text{\AA}$	0,7093				-
<i>a</i> /\AA	5,6234(4)	5,4851(2)	5,5479(5)	5,4933(4)	5,253
<i>b</i> /\AA	2,9708(2)	2,9749(9)	2,9572(2)	2,9451(2)	3,043
<i>c</i> /\AA	4,1605(1)	4,0617(1)	4,1067(3)	4,0575(3)	3,956
<i>V</i> /\AA ³	69,505(4)	66,276(4)	67,376(8)	65,644(5)	63,24
Besetzungs- faktoren					
Mn	1	0,47(9)	0,51(8)	-	-
Co/Fe	-	0,53(9)	0,49(6)	1	-
B	1	1	1	1	-
<i>R</i> _{exp}	5,19	4,26	2,56	2,76	-
<i>R</i> _{wp}	7,18	7,77	8,74	8,06	-
<i>R</i> _p	5,65	5,65	6,06	5,75	-
GOF	1,38	1,83	3,42	2,92	-

Die verfeinerten Besetzungsparameter bestätigen die angestrebte Zusammensetzung von (M,M')B mit $M:M' \approx 1:1$. Wie erwartet nehmen die Gitterparameter *a* und *c* sowie das Volumen ab, wenn Fe oder Co in MnB eingebaut wird. Dies gilt auch für *b* im Falle des Einbaus von Fe, nicht jedoch für Co. Diese Anomalie kann basierend auf den hier vorliegenden Daten nicht erklärt werden.

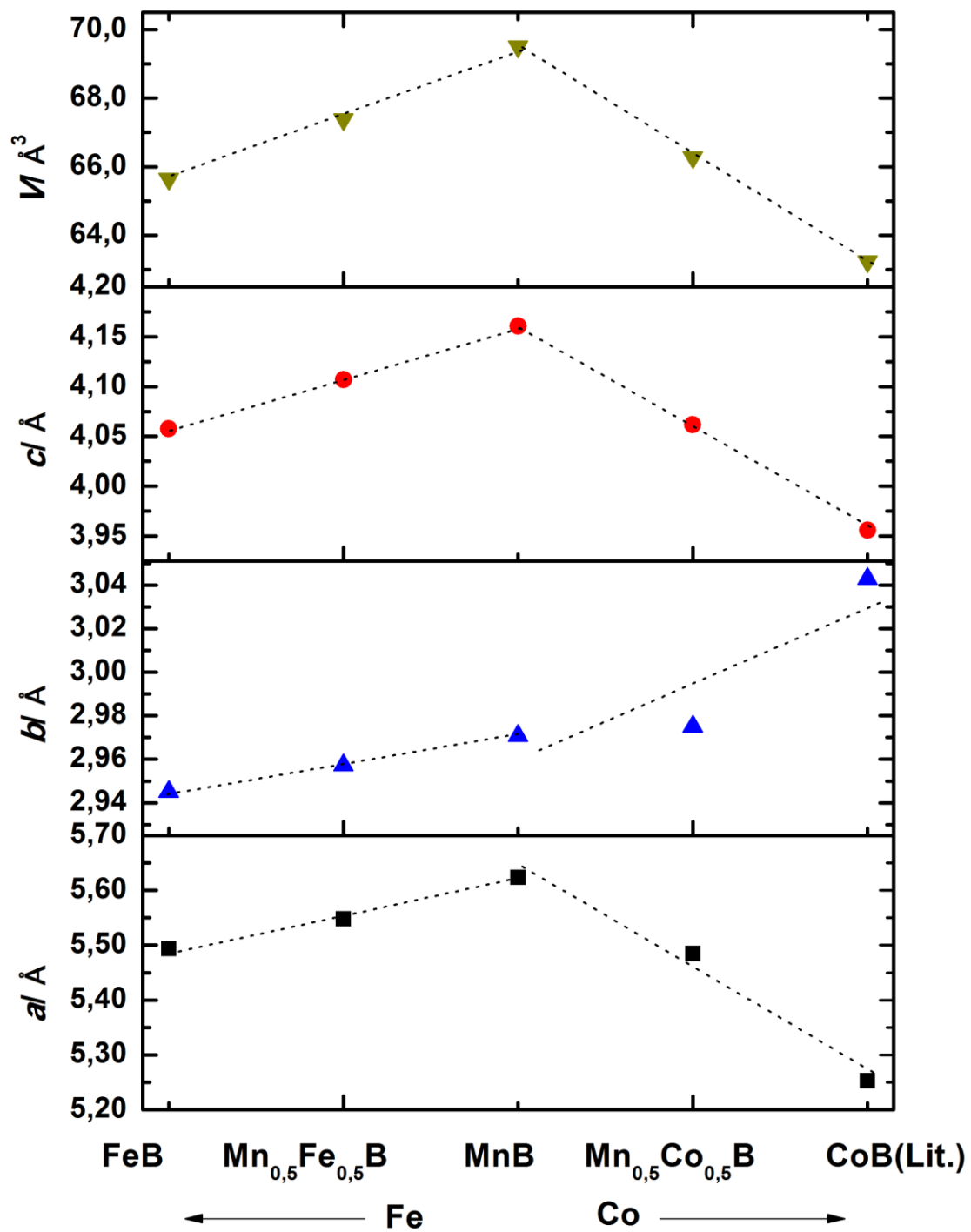


Abbildung 55: Gitterparameter a (schwarz), b (blau) und c (rot), sowie des Volumens (grün) der Phasen MnB, FeB und CoB [90] und der ternären Boride mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$.

In dieser Arbeit war die Synthese von FeB und $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{B}$ im CrB-Typ nicht möglich. Die Synthese von $(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})\text{B}$ im CrB-Typ hingegen war erfolgreich. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 56 dargestellt.

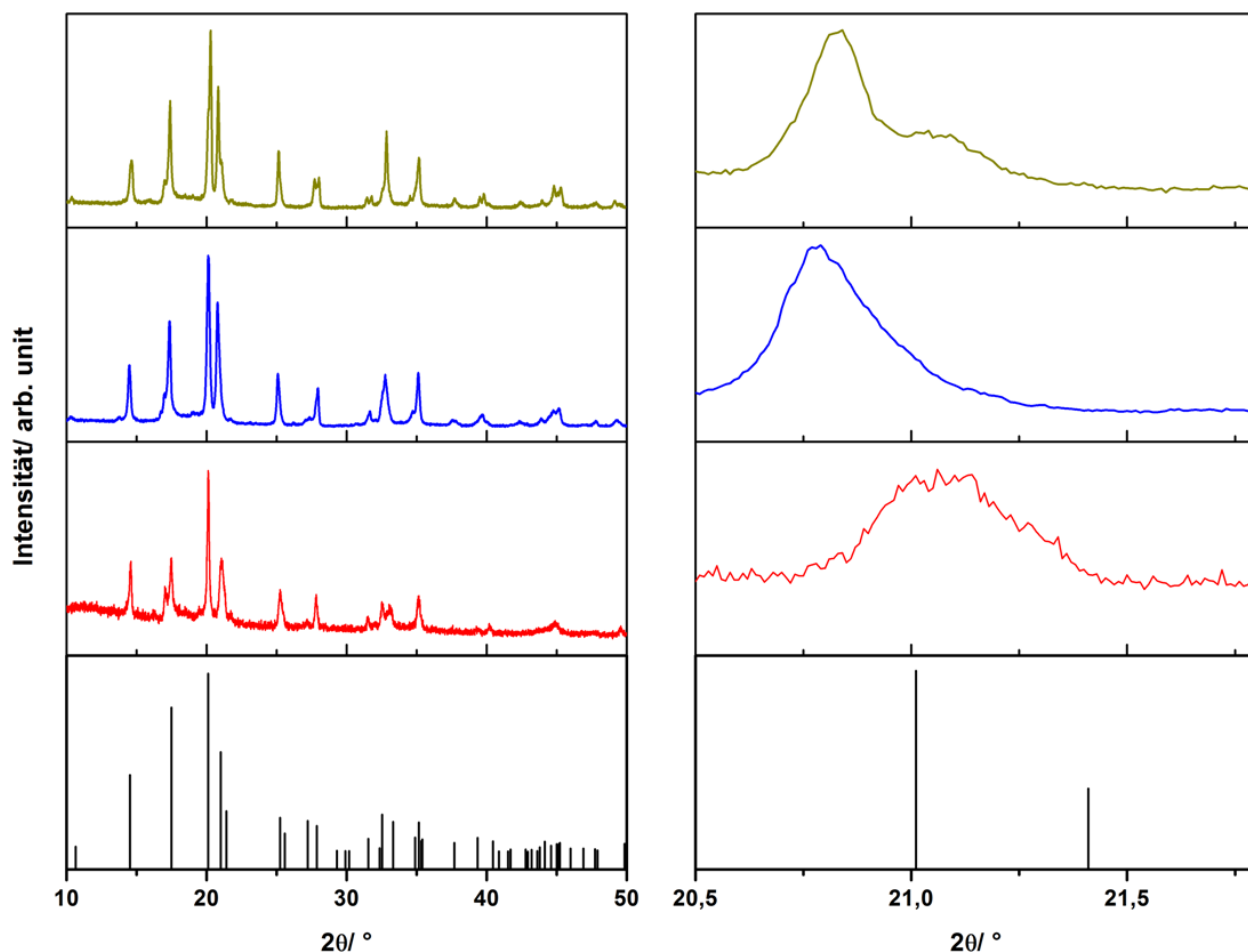


Abbildung 56: Pulverdiffraktogramme von $\alpha\text{-Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$, $\alpha'\text{-Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$, $\alpha'\text{-MnB}$ und berechnete Reflexlagen basierend auf dem Strukturmodell von $\alpha\text{-MnB}$ (links) und Vergrößerung des Reflexes [130] (rechts).

Es konnte Cr in die Struktur von MnB eingebaut werden. So konnte die Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$ mit einer Defektstruktur ähnlich $\alpha'\text{-MnB}$ und im CrB-Strukturtyp erhalten werden. Als Referenz dienten die Ergebnisse von $\alpha'\text{-MnB}$ und $\alpha\text{-MnB}$, die in dieser Arbeit untersucht und diskutiert wurden.

3.2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Zur Überprüfung des Verhältnisses der Übergangsmetalle in den synthetisierten Proben der ternären Monoboride wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe der Verbindung $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ im FeB-Strukturtyp ist in Abbildung 57 dargestellt. Die EDS-Analysen wurden an den in der REM-

Aufnahme markierten Bereichen durchgeführt. Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

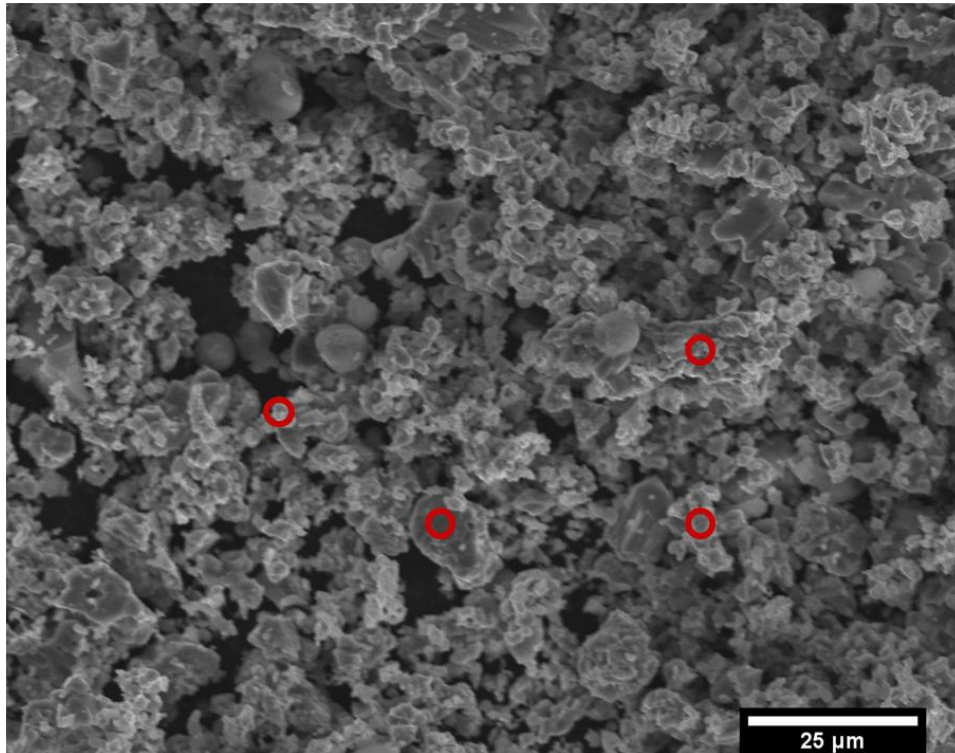


Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$.

Tabelle 17: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$.

	$Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$
at% (Mn)	$53,43 \pm 0,5$
at% (Fe)	$46,56 \pm 0,5$

Das Verhältnis der Metalle entspricht nahezu dem gewünschten Verhältnis von eins zu eins. Die Ergebnisse für $Mn_{0,5}Co_{0,5}B$ sind in Abbildung 58 und Tabelle 18 wiedergegeben.

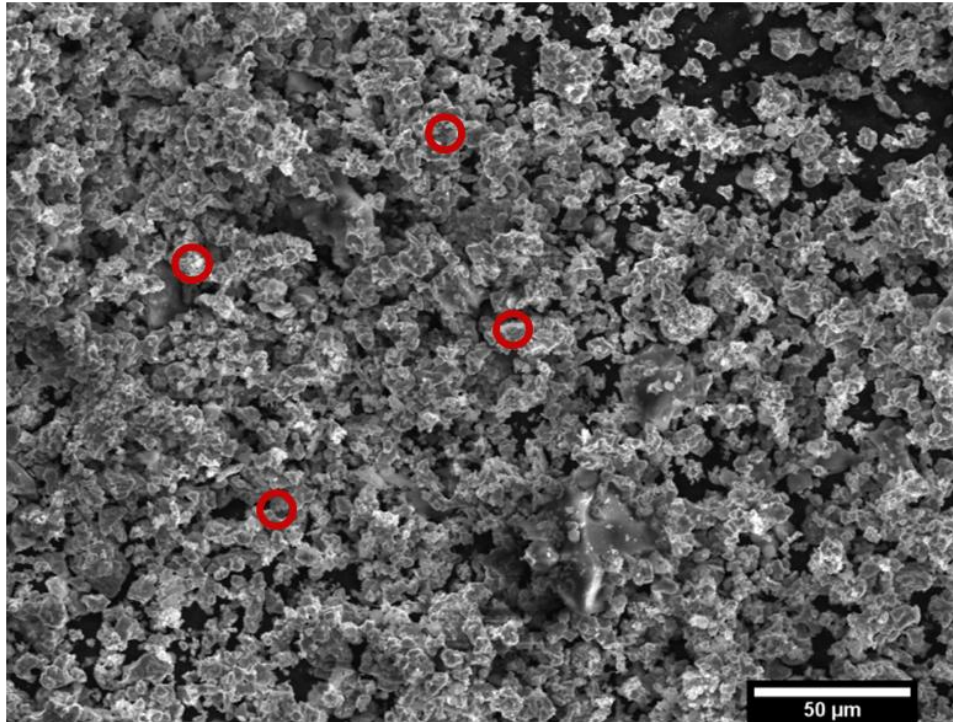


Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$.

Tabelle 18: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$.

	$\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$
at% (Mn)	$53,98 \pm 1,67$
at% (Co)	$46,01 \pm 1,67$

Erneut wurde das Verhältnis der Übergangsmetalle zu nahezu eins zu eins bestimmt. Eine weitere Messung wurde an der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$ durchgeführt. Das Chrom-zu-Mangan-Verhältnis variierte in dieser Probe zwischen 30 und 50 %. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt polykristallines Material und einen Kristall (Abbildung 59). Die Analyse des Kristalls lieferte ein Cr:Mn-Verhältnis, das mit dem gewünschten nahezu übereinstimmte (Tabelle 19).

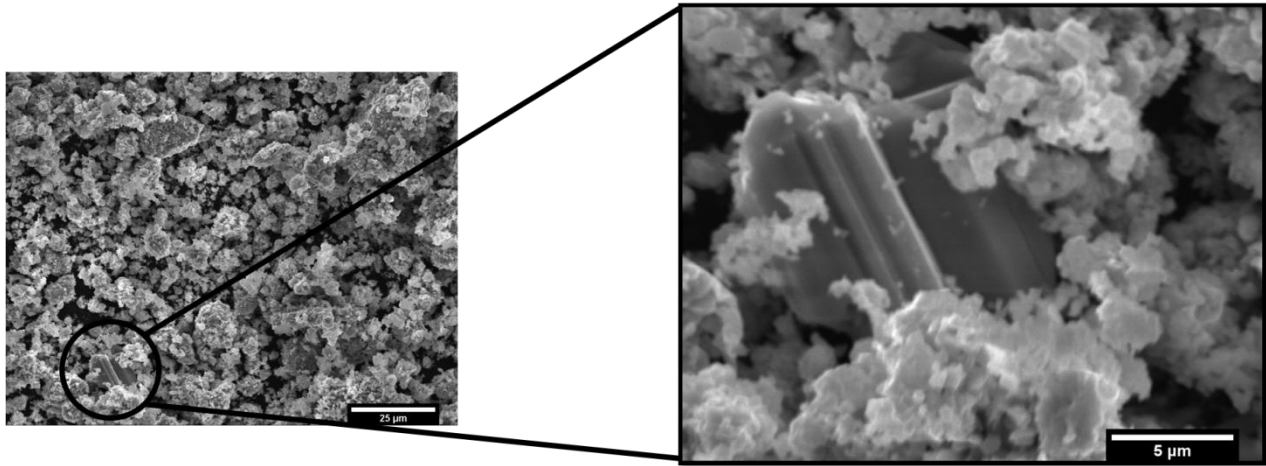


Abbildung 59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Cr_{0,5}B$.

Tabelle 19: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen an einem ausgewählten Kristall in der Probe der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Cr_{0,5}B$.

	$Mn_{0,5}Cr_{0,5}B$
at% (Mn)	44,30
at% (Cr)	55,70

3.2.3.3 Schlussfolgerungen

Die Herstellung der Verbindungen MnB und FeB, sowie von Mischkristallen dieser Verbindungen ist mit der Methode der chemischen Transportreaktion erfolgreich gelungen. Neben den polykristallinen Proben wurden auch Kristalle (MnB, FeB und $Mn_{0,5}Cr_{0,5}B$) erhalten. Neben der Charakterisierung der Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden Analysen der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und der Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

Die Synthese der Mischkristallreihe von $(Mn_xV_{1-x})B$, $(Mn_xNi_{1-x})B$ und $(Mn_xTi_{1-x})B$ wurde ebenfalls verfolgt, jedoch keine erfolgreichen Ergebnisse erhalten und deshalb in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

3.2.4 Stand der Literatur: $\text{Mn}_x\text{Re}_{1-x}\text{B}_2$

In einigen Publikationen wird über ternäre Verbindungen im System Mangan-Rhenium-Bor berichtet. Darunter fallen $\text{Mn}_{11}\text{Re}_{12}\text{B}_6$ [91], MnRe_3B_2 , MnReB_2 , $\text{Mn}_{0,4}\text{Re}_{1,4}\text{B}$ und $\text{Mn}_{14,3}\text{Re}_{8,7}\text{B}_6$ [92]. Die Reproduzierbarkeit der Synthesen dieser Verbindungen wurde bislang nicht geprüft. In der Arbeit von TELEGUS und KUZMA [92] ist das Phasendiagramm von Mn-Re-B gezeigt. Mangandiborid ist im Phasendiagramm nicht enthalten, da es laut TELEGUS und Kuzma bei 1073 K zu MnB_4 und Mn_3B_4 zerfällt.

Die Zugänglichkeit von ReB_2 mit verschiedenen Methoden ist bekannt [93-98]. Die Verbindung ist sehr gut untersucht [21, 98, 99]. Sie hat wie Diamant (H_v von 70 - 100 GPa) eine hohe Vickershärte von 30 bis 55 GPa bei einer Last von 0,49 N, sodass sie in die Klasse der superharten Materialien eingestuft wird [93]. In einigen Arbeiten wird jedoch diskutiert, ob Rheniumdiborid tatsächlich superhart ist [100, 101]. Die Kristallstruktur von ReB_2 ist in der Abbildung 60 dargestellt. Sie enthält Schichten kondensierter Boratome-Sechsringe in Sesselkonformation. Die Rheniumatome liegen zwischen den Boratomschichten. Die kovalenten Bindungen in diesem System sind der Grund für die interessanten mechanischen Eigenschaften [22, 102].

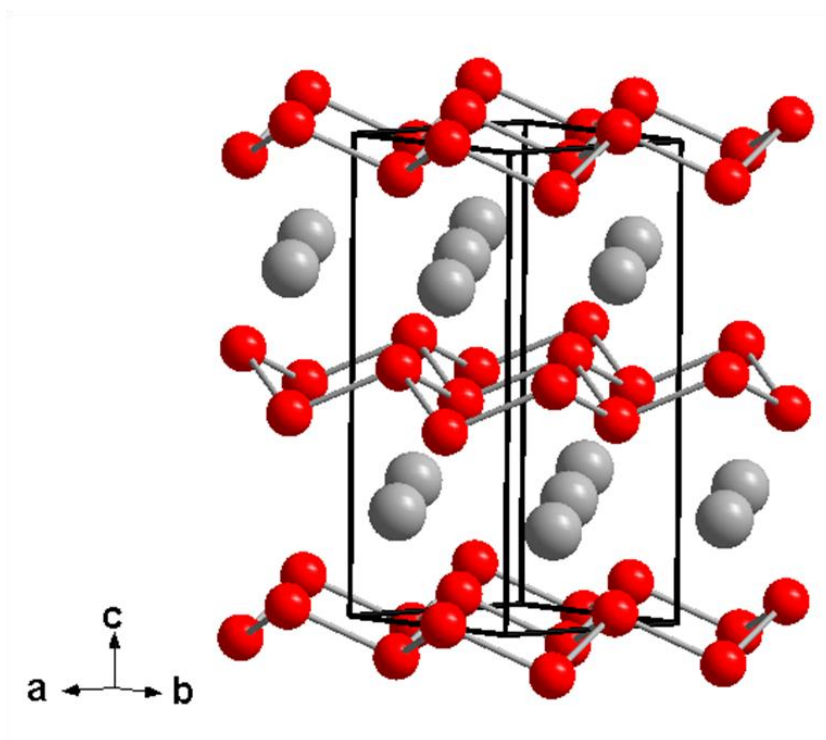


Abbildung 60: Kristallstruktur von ReB_2 ; grau: Re-Atome, rot: B-Atome.

Theoretischen Rechnungen zufolge soll MnB_2 im ReB_2 -Typ stabiler sein als das synthetisch zugängliche MnB_2 im AlB_2 -Typ. Es ist ebenfalls ein potentiell superhartes Material mit einer berechneten Vickershärte von 40,3 GPa [23]. In der Literatur [103] wird MnB_2 im AlB_2 -Typ und im ReB_2 -Typ als metastabil postuliert. Damit stellen Mischkristalle im System Mn-Re-B sowohl synthetisch als auch mechanochemisch ein interessantes, noch unerforschtes Feld dar.

3.2.5 Synthese von Verbindungen $\text{Mn}_x\text{Re}_{1-x}\text{B}_2$

3.2.5.1 Synthese im Lichtbogenofen

Für die Synthese von Mn/Re-Diboriden unterschiedlicher Zusammensetzungen wurden die Elemente gemäß den Angaben in Tabelle 20 eingewogen. Das entsprach einem Verhältnis von Mn:Re:B entsprechend $x+25\%:1-x:4$, weil Mn unter den gewählten Synthesebedingungen teilweise verdampft. Wenn kein B-Überschuss gewählt wurde, bildete sich nicht das gewünschte Produkt.

Die vorgelegten Ausgangsstoffe, Mangan-Stücke (smart elements, Reinheit 99,995 %), Rheniumpulver (smart elements, Reinheit 99,95 %) und Borpulver (H.C. Starck, Reinheit > 98 %) wurden in der Kugelmühle homogenisiert und in ein Presswerkzeug überführt. Die Mischungen wurden 45 min bei 12 t gepresst. Die Tabletten wurden im Kupfertiegel platziert, der Reaktor mehrfach im Wechsel evakuiert und mit Argon geflutet und anschließend eine Stunde evakuiert. Anschließend wurde der Reaktor mit dem Schutzgas (300 mbar) gefüllt und der Pressling mehrmals mit verschiedenen Stromstärken (50, 100 und 160 A) aufgeschmolzen, sodass eine runde, glänzende Schmelzperle erhalten wurde.

Tabelle 20: Einwaagen der Elemente für Synthesen im System $\text{Mn}_x\text{Re}_{1-x}\text{B}_2$.

Produkt	$\text{Mn}_{0,1}\text{Re}_{0,9}\text{B}_2$	$\text{Mn}_{0,15}\text{Re}_{0,85}\text{B}_2$	$\text{Mn}_{0,2}\text{Re}_{0,8}\text{B}_2$
m_{Mn}/mg	14,5	21,75	29
m_{Re}/mg	368,69	348,21	327,73
m_{B}/mg	95,13	95,13	95,13

3.2.5.2 Synthese im Hochfrequenzinduktionsofen

Die Tantaltiegel wurden zunächst mit Borpulver gefüllt und bei einer Temperatur von 1273 K zwei Stunden im dynamischen Vakuum vorbehandelt. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Bor aus den Tiegeln geklopft, und diese konnten für Umsetzungen verwendet werden.

Mn/Re/B-Mischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden gemäß Tabelle 21 eingewogen. Das entsprach einem Verhältnis von Mn:Re:B entsprechend $x:1-x:4$. Für Rheniumdiborid hingegen wurde ein Verhältnis von Re:B 1:3 gewählt. Nur dadurch konnten Diboride dieser Verbindungen erhalten werden.

Borpulver (chemPUR, Reinheit > 99,95 %) und Rheniumpulver (smart elements, Reinheit 99,95 %) wurden abgewogen und in der Kugelmühle homogenisiert. Dem so erhaltenen Pulvergemisch wurde im Handschuhkasten Mangan-Stücke (smart elements, Reinheit 99,995 %) zugefügt. Das Pulvergemisch wurde geschüttelt und in einen vorborierten Tantaltiegel gefüllt, die Öffnung des Tiegels verschlossen und anschließend im Lichtbogenofen zugeschweißt.

Der Tiegel wurde dann im Hochfrequenzofen, wie in Abschnitt 2.1.3.3 beschrieben, platziert und erhitzt. Die Reaktionstemperatur von 2173 K wurde in zwei Stufen erreicht:

zunächst wurde von Raumtemperatur auf 1523 K mit Erhöhung der Leistung von 1 A alle 3 Minuten erreicht und diese Temperatur zwei Stunden gehalten. Anschließend wurde die Temperatur auf 2173 K erhöht. Die Reaktionsmischung wurde ebenfalls zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Für Rheniumdiborid wurde die Reaktion bei 2073 K durchgeführt und die Reaktionsdauer betrug zwei Stunden. Durch sofortiges Abschalten der Stromversorgung wurde das Produkt rasch abgekühlt. Die Tiegel wurden dem Reaktor entnommen, mit einem Metallschneider geöffnet und die Produkte für weitere Untersuchungen verwendet.

Tabelle 21: Einwaagen der Elemente für die Synthesen im System $Mn_xRe_{1-x}B_2$.

Produkt	ReB_2	$Mn_{0,1}Re_{0,9}B_2$	$Mn_{0,15}Re_{0,85}B_2$	$Mn_{0,2}Re_{0,8}B_2$
m_{Mn}/mg	-	13,19	19,78	26,37
m_{Re}/mg	372,42	402,21	379,87	357,52
m_B/mg	64,86	103,78	103,78	103,78

Da Rheniumverbindungen hygroskopisch sind und sich mit der Zeit an der Luft zersetzen [104], wurden alle Proben im Handschuhkasten gelagert.

3.2.6 Charakterisierung von Proben im System $Mn_xRe_{1-x}B_2$

3.2.6.1 Röntgenographische Untersuchung der im Lichtbogenofen hergestellten Produkte

Die durch Synthese im Lichtbogenofen erhaltenen Proben wurden röntgenographisch untersucht (Abbildung 61). Die pulverdiffraktometrischen Messungen zeigen, dass nahezu phasenreine Produkte synthetisiert wurden. Bei Werten von $34,35$ und $45,85^\circ/2\theta$ traten jedoch zwei Fremdreflexe auf, die MnB_2 im AlB_2 -Strukturtyp zugeordnet wurden. Die mittels Rietveld-Anpassung erhaltenen Daten enthält Tabelle 22. Eine Verkleinerung der Elementarzelle mit zunehmendem Mn-Gehalt konnte beobachtet werden, was eine Bestätigung des Einbaus von Mangan ist.

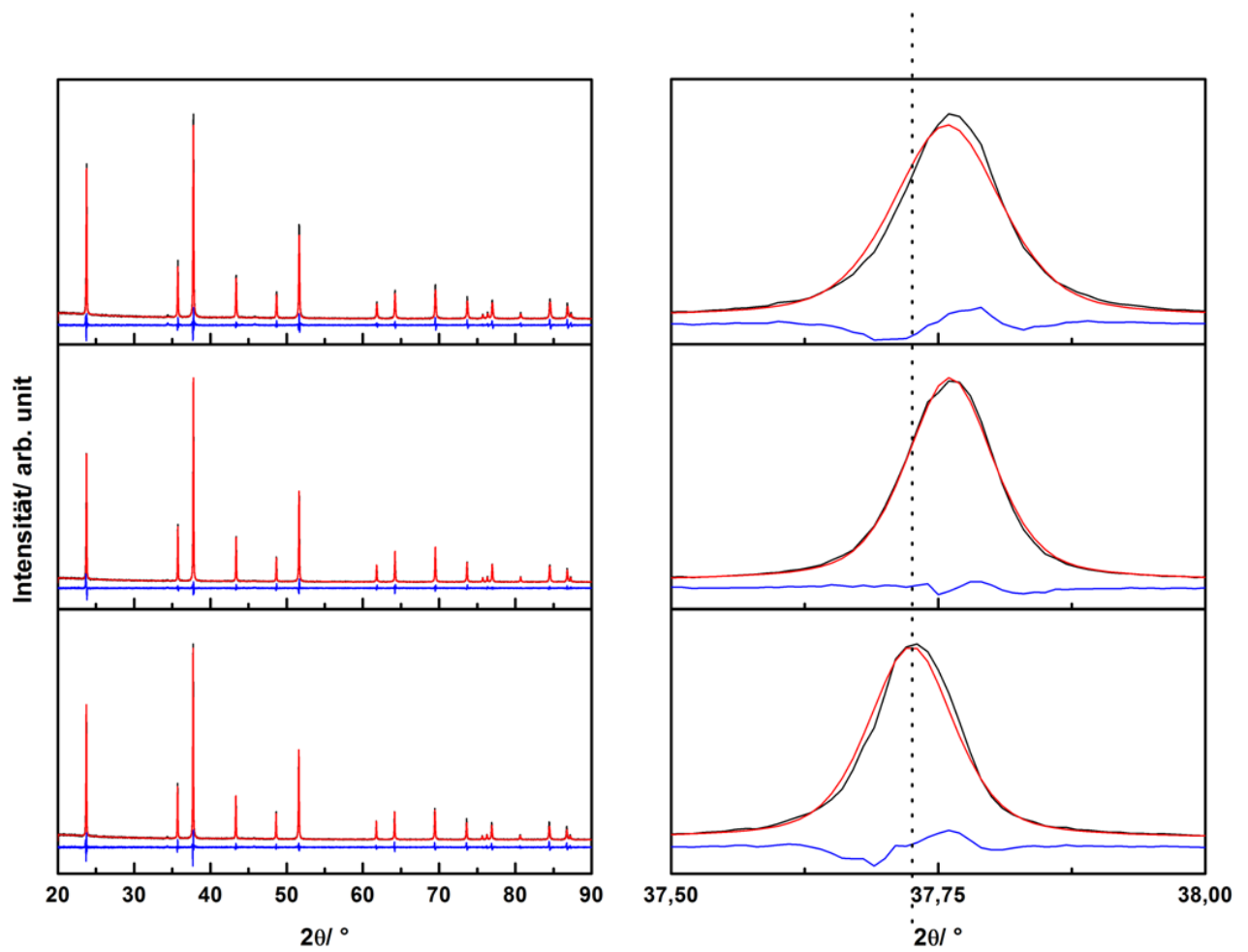


Abbildung 61: Pulverdiffraktogramme der im Lichtbogenofen hergestellten $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ -Proben mit $x = 0,2, 0,15, 0,1$ von oben nach unten (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Tabelle 22: Gitter- und Messparameter von $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ (Lichtbogen) ($x = 0, 1, 0,15, 0,2$).

	$\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$	$\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$	$\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 186)		
T/K	295		
$\lambda/^\circ$	1,5406		
$a/\text{\AA}$	2,89889(2)	2,89812(0)	2,89658(2)
$c/\text{\AA}$	7,48211(5)	7,47948(5)	7,47131(6)
$V/\text{\AA}^3$	54,4372(6)	54,404(5)	54,2873(7)
R_{exp}	10,06	9,48	7,39
R_{wp}	11,74	10,78	10,41
R_{p}	8,89	7,74	7,98
GOF	1,17	1,14	1,41

3.2.6.2 Röntgenographische Untersuchung der im Hochfrequenzinduktionsofen hergestellten Produkte

Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ mit $0,1 \leq x \leq 0,15$ konnten im Hochfrequenzofen erhalten werden. Die aus der Pulverdiffraktometrie erhaltenen Daten wurden mit dem Programm TOPAS [47] angepasst. Die aus diesen Daten erhaltenen Informationen werden in Tabelle 23 zusammengefasst und die Pulverdiffraktogramme finden sich in Abbildung 62. Die hergestellten Produkte liegen phasenrein vor. Eine Verkleinerung des Volumens der Elementarzelle mit zunehmendem Mn-Anteil konnte beobachtet werden.

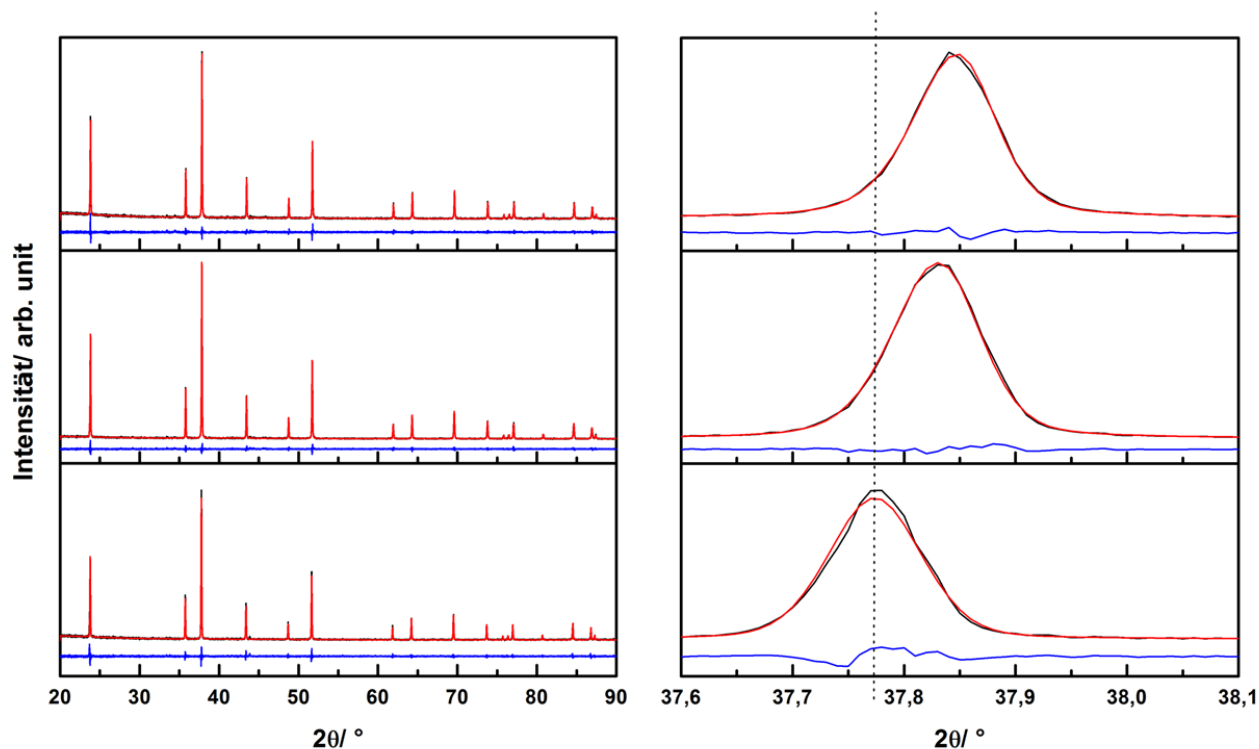


Abbildung 62: Pulverdiffraktogramme der im Hochfrequenzinduktionsofen hergestellten $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ -Proben mit $x = 0, 15, 0, 1, 0$ von oben nach unten (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Tabelle 23: Gitter- und Messparameter von $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ (Hochfrequenzofen) ($x = 0, 0, 1, 0, 15$).

	ReB_2	$\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$	$\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 186)		
T/K	295		
$\lambda/^\circ$	1,5406		
$a/\text{\AA}$	2,89904(2)	2,89682(2)	2,89544(2)
$c/\text{\AA}$	7,47733(7)	7,4718(5)	7,46803(6)
$V/\text{\AA}^3$	54,4233(8)	54,2999(6)	54,2206(7)
R_{exp}	18,59	13,97	13,41
R_{wp}	17,87	12,79	12,37
R_{p}	12,93	9,03	9,23
GOF	0,96	0,92	0,92

Die verfeinerten Gitterparameter weisen einen Trend auf: mit zunehmendem Mn-Anteil nehmen die Gitterparameter der Vegard'schen Regel folgend ab. Allerdings unterscheiden sich die Gitterparameter der beiden auf verschiedenen Wegen hergestellten Proben auf unerklärliche Weise.

Versuche, eine vollständige Mischkristallreihe im System Mn-Re-B zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Ein Mn-Einbau in ReB_2 bis ca. 20 at% war möglich. Bei Mangangehalten > 20 at% bildete sich neben dem Zielprodukt MnB_2 mit AlB_2 -Struktur als Nebenphase.

3.2.6.3 Magnetische Untersuchungen

Temperaturabhängige magnetische Messungen wurden für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ durchgeführt. Für die magnetische Mesungen wurde die Probe einem Magnetfeld von 0,1 T ausgesetzt und im Temperaturbereich von 5 bis 300 K untersucht. Die graphische Darstellung von M gegen T befindet sich in Abbildung 63. Die Abbildung enthält drei Kurven.

Unter dem Begriff „zero-field-cooled“ (ZFC) wird der Prozess des feldlosen Abkühlens der Probe auf die minimale Temperatur und anschließenden Heizens unter Einfluss eines definierten Magnetfeldes verstanden. Beim „field-cooled“-Verfahren (FC) wird die Probe bei einem bestimmten Magnetfeld auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und dabei vermessen, anschließend wird die Magnetisierung beim Erwärmen, dem „field-heating“ (FH), eingezeichnet.

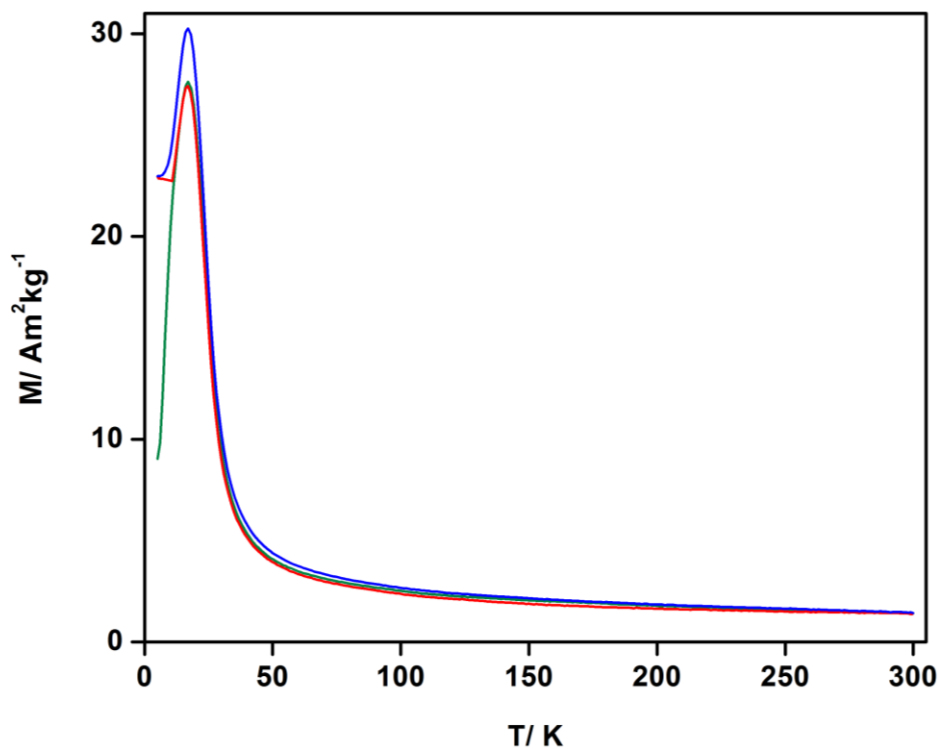


Abbildung 63: Temperaturabhängige magnetische Messungen mit ZFC (grün), FC (rot) und FH-Kurven (blau) für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$.

Die Kurven zeigen antiferromagnetisches Verhalten der Verbindung bis zu der Néel-Temperatur von 25 K, oberhalb dieser Temperatur ist die Probe paramagnetisch.

3.2.6.4 Härte

Messungen der mechanischen Eigenschaften der Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$, $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ und $\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$ wurden mittels Nanoindentation durchgeführt. Die mittels Lichtbogensynthese erhaltenen Schmelzperlen wurden einem Schleif- und Polierprozess unterzogen (siehe Abschnitt 2.2.5). Die Oberflächen müssen weitestgehend glatt sein, damit aussagekräftige Messungen an den Proben durchgeführt werden können. Die Probenoberflächen wurden unter dem Mikroskop betrachtet und Bereiche für die Messung der Härte wurden ausgewählt. Die mikroskopischen Aufnahmen dieser Oberflächen sind in Abbildung 64 dargestellt.

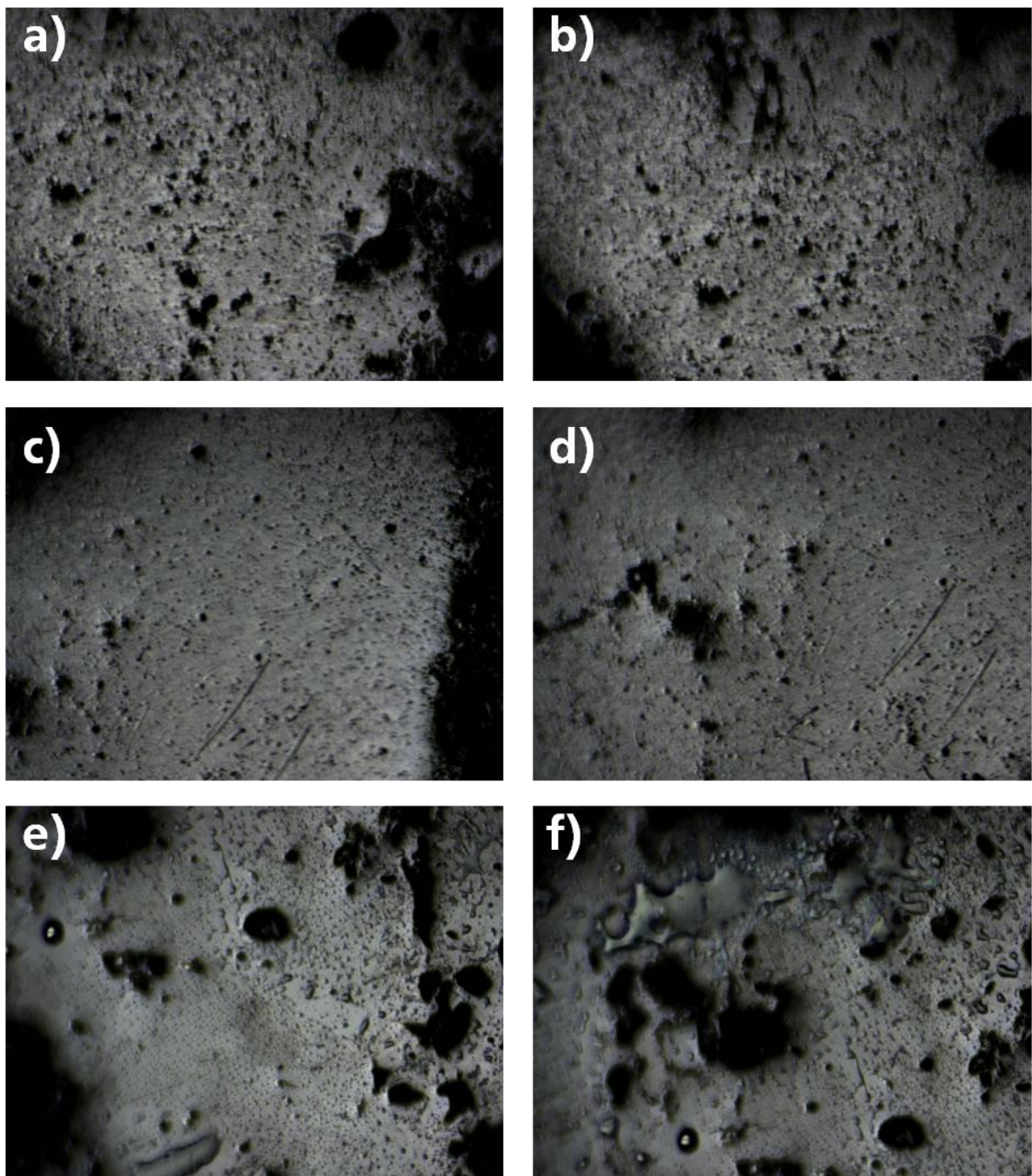


Abbildung 64: Oberflächen der Proben der nominellen Zusammensetzung $Re_{0,9}Mn_{0,1}B_2$ (a, b) $Re_{0,85}Mn_{0,15}B_2$ (c, d) und $Re_{0,8}Mn_{0,2}B_2$ (e, f).

Diesen Aufnahmen sind zu entnehmen, dass die Proben keine glatten Oberflächen aufwiesen. Die Durchführung der Experimente erfolgte in ebenen Bereichen mit einer maximalen Belastung von 500 mN und einer Belastungsdauer von 10 s. Die ermittelten Vickers-Härten sind in Tabelle 24 aufgelistet. Ebenfalls wurden die Literaturwerte für ReB_2 (experimentell) und MnB_2 (berechnet) zum Vergleich aufgenommen.

Tabelle 24: Ergebnisse der Indentationsexperimente an $\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$, $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ und $\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$ im Vergleich zu Literaturwerten von MnB_2 (berechnet) und ReB_2 (experimentell).

Produkte	H_V / GPa
ReB_2 [93]	48,0
$\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$	30
$\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$	33
$\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$	35
MnB_2 (AlB_2 -Typ) [23]	16,5
MnB_2 (ReB_2 -Typ) [23]	40,3-43,9

Die Werte für $\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$, $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ und $\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$ zeigen, dass mit Erhöhung des Mangangehaltes die Härte steigt. Verglichen mit den binären Verbindungen kann jedoch keine Erhöhung der Härte beobachtet werden. Ein vergleichbares Beispiel ist in der Arbeit von LECH et al. [105] zu finden. In dieser Arbeit wurden bis zu 48 at% Wolfram in ReB_2 eingebaut und es wurde kein Trend bezüglich der Härten beobachtet.

3.2.6.5 Schlussfolgerungen

Der Einbau von Mangan in ReB_2 bis maximal 20 at% wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Die Synthese im Hochfrequenzofen erwies sich als vorteilhaft, da dabei kein Überschuss an Mangan eingesetzt werden musste. Für die Härtemessungen wurden Schmelzperlen im Lichtbogenofen erzeugt. Mit Zunahme des Mangananteils nahm die Härte zu. Im Vergleich zu ReB_2 war jedoch keine Verbesserung zu beobachten. Für eine Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ wurde antiferromagnetisches Verhalten beobachtet. Um eine erhöhte Mischbarkeit von MnB_2 und ReB_2 zu erzwingen, könnten Hochdruckverfahren erprobt werden.

3.2.7 Dimetallboride Co_2B und Ni_2B

Die binären Verbindungen von Cobalt bzw. Nickel und Bor des Typs $M_2\text{B}$ kristallisieren in der Raumgruppe $I4/mcm$ im CuAl_2 -Typ mit den Gitterparametern $a = 5,024 \text{ \AA}$ und $c = 4,228 \text{ \AA}$ für Co_2B [106] und $a = 4,991 \text{ \AA}$ und $c = 4,247 \text{ \AA}$ für Ni_2B [107]. Andere binäre Verbindungen

im Co-B- bzw. Ni-B-System sind CoB, Co₃B, Co₅B₁₆ und Co₂₃B₆ [108-110] bzw. NiB, Ni₄B₃, Ni₃B, Ni₇B₃ und Ni₁₂B [111, 112].

Die Mischkristallreihen (Fe_{1-x}Co_x)₂B [24, 26, 113] und (Fe_{1-x}Ni_x)₂B [25, 114] wurden bereits früher synthetisiert und bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Die Mischkristallreihe von (Co_{1-x}Ni_x)₂B wurde in einer Arbeit von KUENTZLER [115] beschrieben. In dieser Arbeit wurden nur Informationen zu den spezifischen Wärmekoeffizienten bzw. zum magnetischen Moment von CoNiB angegeben.

Die binären Verbindungen Co₂B und Ni₂B lassen sich mit verschiedenen Methoden, beispielsweise nasschemisch als Nanopartikel, herstellen [116, 117]. Co₂B ist ferromagnetisch und Ni₂B weist paramagnetisches Verhalten auf. Co₂B ist katalytisch aktiv. Die Verbindung wurde zur Hydrierung von Citral eingesetzt [118].

3.2.8 Synthese der Mischkristallreihe (Co_{1-x}Ni_x)₂B

Die Proben wurden via chemischer Gasphasentransport hergestellt. Ziel war es, Kristalle dieser Verbindungen zu züchten. Die Synthese wurde wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, durchgeführt, wobei die eingewogenen Edukte Cobalt (Alfa Aesar, Reinheit > 99,8 %), Nickel (Schuchardt München, Reinheit > 99,8 %) und Bor (chemPUR, Reinheit > 99,95 %) zuvor keiner Temperaturbehandlung unterzogen wurden. Die Einwaagen, sowie Synthesetemperaturen und -dauern sind in Tabelle 25 zusammengefasst, wobei sich die Synthesedauer für CoNiB in Form von Pulver von der von Kristallen unterscheidet (für Kristalle betrug sie 672 h).

Tabelle 25: Parameter und Einwaagen für die Synthese von (Co/Ni)₂B.

Produkt	Co _{1,5} Ni _{0,5} B	CoNiB	Co _{0,5} Ni _{1,5} B
m _{Co} /mg	353,60	235,73	117,87
m _{Ni} /mg	117,39	234,77	352,16
m _B /mg	43,24	43,24	43,24
Temperatur/K		1073	
Dauer/h		336	

Es wurden sowohl Einkristalle als auch pulverförmige Proben dieser Verbindungen erhalten und untersucht. Bei Temperaturen oberhalb von 1173 K wurden Co und Fe dotierte Nickelsilicide in Form von hexagonalen Kristallen als Nebenphase erhalten, wie durch EDS-Untersuchungen gezeigt wurde.

3.2.9 Charakterisierung von Verbindungen des Typs $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$

3.2.9.1 Röntgenographische Untersuchung der pulverförmigen Proben

Die erfolgreiche Synthese von drei Vertretern der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$ wurde röntgenpulverdiffraktometrisch überprüft. Es wurden phasenreine Proben erhalten. Der Einbau von Ni in Co_2B wurde anhand der Verschiebung des Hauptreflexes nachgewiesen. Die Ergebnisse der Verfeinerungen der Gitterparameter durch Rietveld-Anpassung sind in Abbildung 65 dargestellt und in Tabelle 26 zusammengefasst.

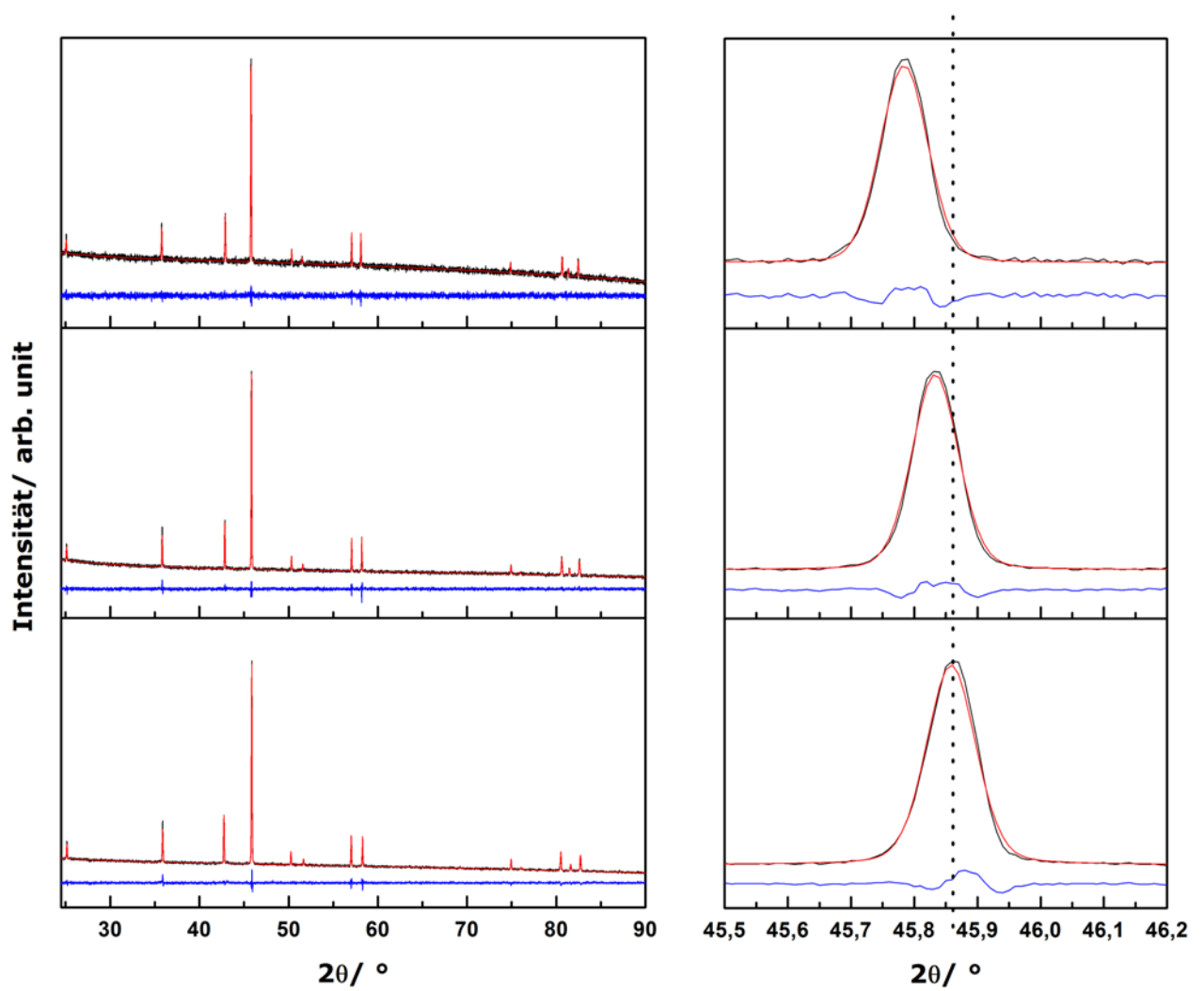


Abbildung 65: Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$ mit $x = 0,25, 0,5, 0,75$ von unten nach oben (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).

Tabelle 26: Gitter- und Messparameter von $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$.

	Co_{1,5}Ni_{0,5}B	CoNiB	Co_{0,5}Ni_{1,5}B
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)		
<i>T</i> /K	295		
$\lambda/\text{\AA}$	1,5406		
<i>a</i> /\AA	5,0147(7)	5,0069(5)	4,9998(6)
<i>c</i> /\AA	4,2121(9)	4,2174(7)	4,2260(2)
<i>V</i> /\AA ³	105,923(1)	105,724(1)	105,644(3)
<i>R</i> _{exp}	1,36	1,73	2,03
<i>R</i> _{wp}	1,38	1,82	2,21
<i>R</i> _p	1,09	1,37	1,64
GOF	1,02	1,05	1,09

Die aus der Rietveld-Analyse erhaltenen Gitterparameter der ternären Boride sind untereinander stimmig. Mit Erhöhung des Ni-Anteils erhöht sich der Gitterparameter *c* zu größeren Werten und *a* zu kleineren Werten.

Die Proben wurden nach der Synthese im Lichtbogenofen aufgeschmolzen, um Schmelzperlen für anschließende Härtemessungen zu erhalten. Nach dem Aufschmelzen der Proben wiesen die kleine Zusatzreflexe bei Werten von 18,6 und 22,1 °/2θ auf, wie durch erneute röntgenographische Messungen gezeigt wurde (Abbildung 66).

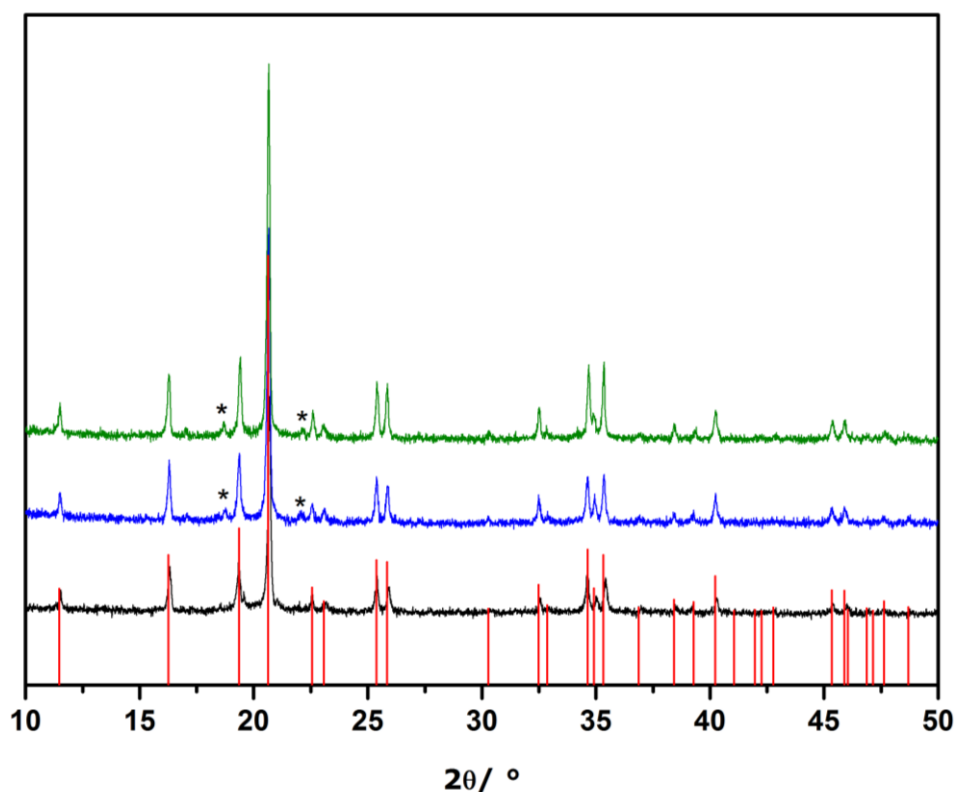


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung von $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ nach dem Aufschmelzen im Lichtbogenofen. Die Literaturwerte [107] sind als rote Markierungen eingefügt.

3.2.9.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Verbindungen wurden rasterelektronenmikroskopisch und röntgenspektroskopisch untersucht, um das tatsächliche Verhältnis zwischen Cobalt und Nickel zu ermitteln. Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die Gehalte der Metalle in den Produkten den erwarteten ungefähr entsprechen (Tabelle 27). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, sowie die Punkte an denen die EDS-Analyse durchgeführt wurde, sind in Abbildung 67 gezeigt.

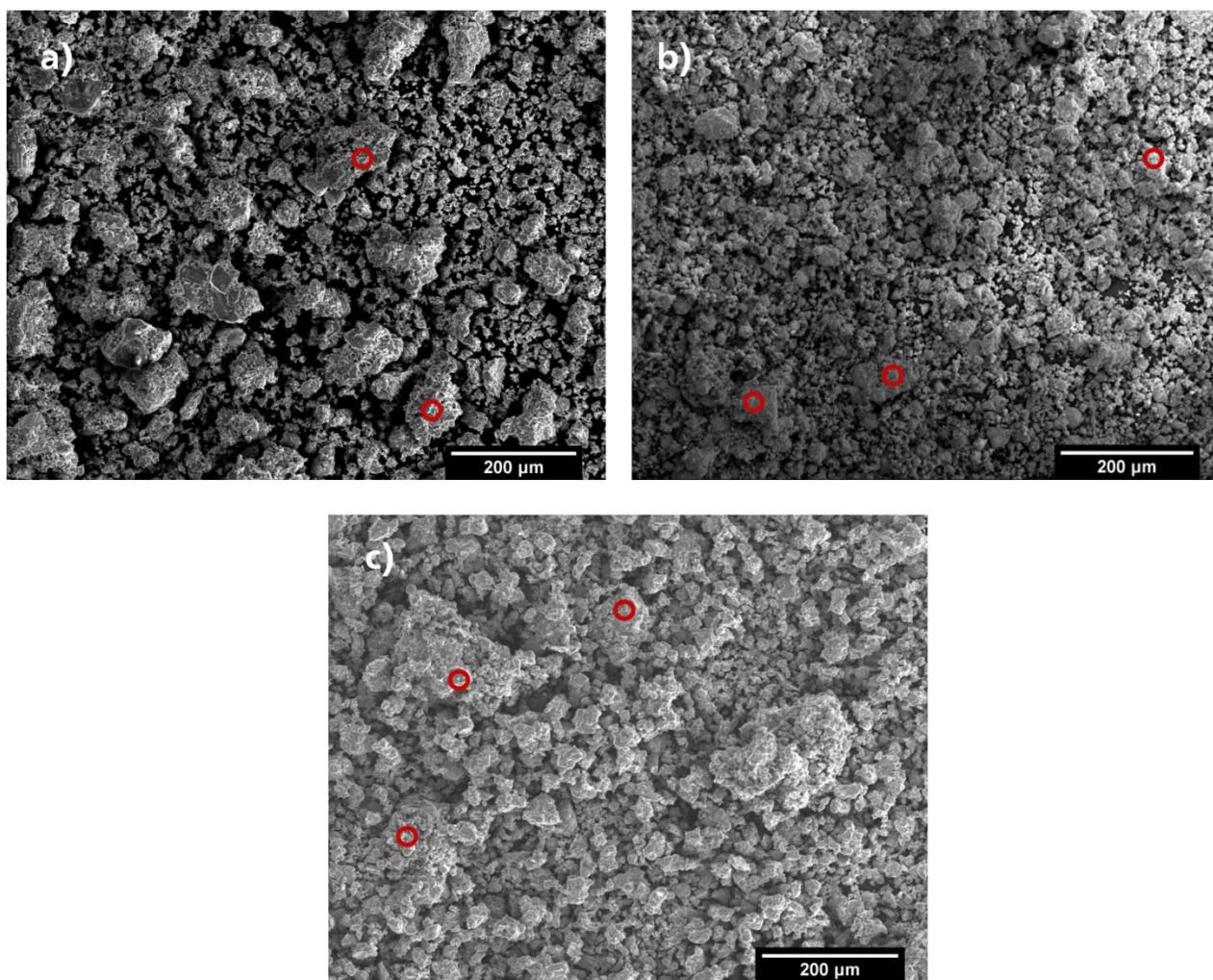


Abbildung 67: Rasterelektromikroskopische Aufnahmen der Verbindungen der nominellen Zusammensetzung $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$ (a), CoNiB (b) und $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$ (c).

Tabelle 27: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie für die Mischkristallreihe von $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$.

	$\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$	CoNiB	$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$
at% (Co)	$32,6 \pm 0,6$	$48,27 \pm 0,37$	$71,64 \pm 1,27$
at% (Ni)	$67,4 \pm 0,6$	$51,73 \pm 0,37$	$28,36 \pm 1,27$

3.2.9.3 Magnetische Untersuchungen

Die magnetische Untersuchungen wurden für alle synthetisierten Verbindungen der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$ durchgeführt. Es wurde die Magnetisierung in Abhängigkeit vom magnetischen Feld und von der Temperatur gemessen (Abbildung 68). Die Aufnahme der

M/H -Kurven erfolgte bei einer Temperatur von 5 K und magnetischen Feldern zwischen -3 und 3 T. Die Aufnahmen der M/T -Kurven wurden bei einem magnetischen Feld von 1 T und bis zu einer Temperatur von 300 K durchgeführt.

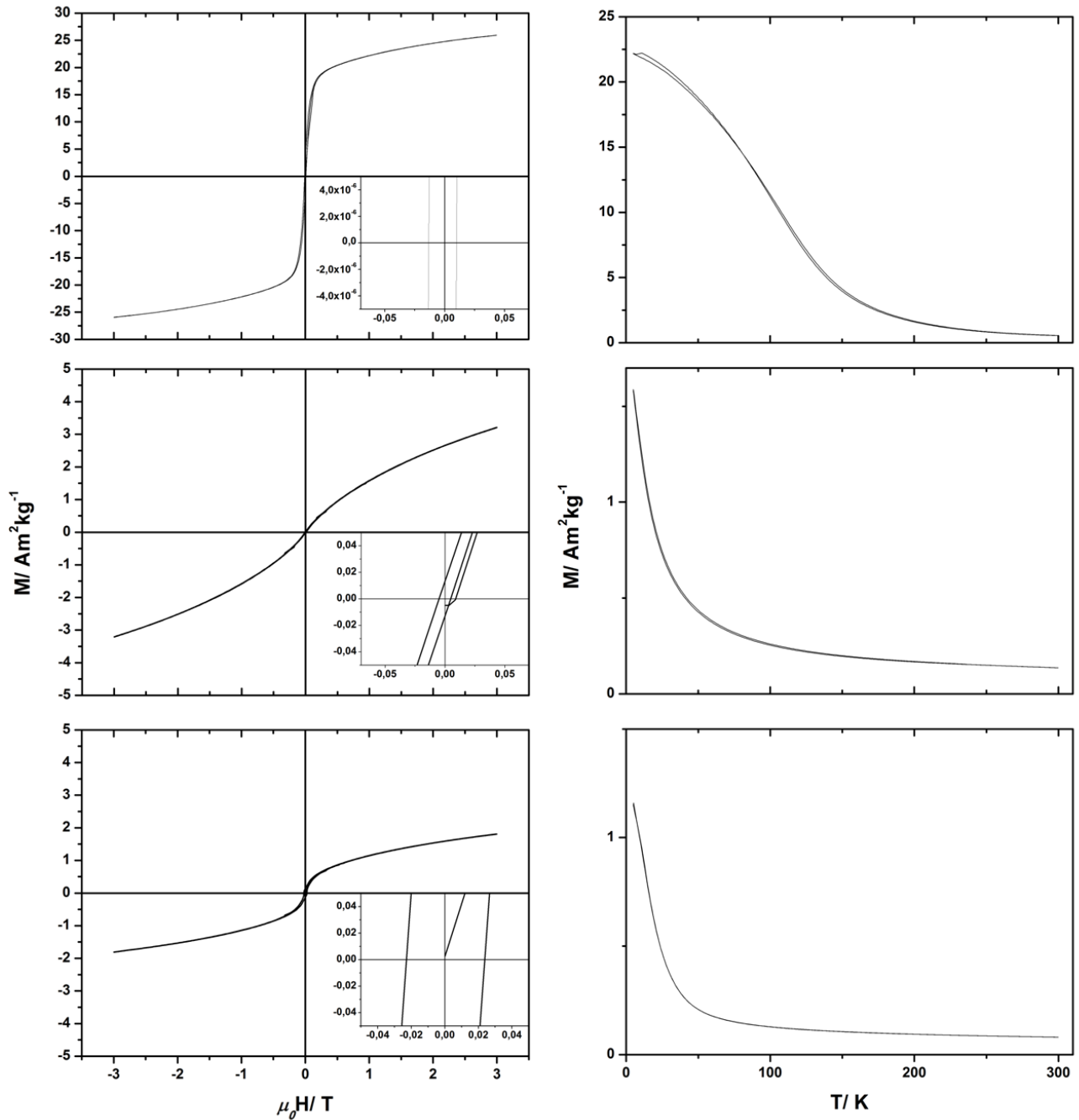


Abbildung 68: M/H - und M/T -Kurven für Vertreter der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$, von oben nach unten: $\text{Co}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{B}$, CoNiB , $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{B}$.

Bei den Messungen der Magnetisierung von $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$ und CoNiB wurde die Sättigung nicht erreicht. Das spricht dafür, dass paramagnetisches Verhalten vorliegt. Die Hysteresekurve der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$, mit dem höchsten Co-Anteil zeigt ferromagnetisches Verhalten mit einer Sättigungsmagnetisierung von $25 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ bei 5 K. Dieses Ergebnis war auch zu erwarten, da die binäre Phase Co_2B ferromagnetisches, Ni_2B hingegen paramagnetisches Verhalten aufweist. Eine Koerzitivfeldstärke von nahezu 0 ist für alle der Verbindungen der Mischkristallreihe zu beobachten (Abbildung 68). Aus den M/T -Kurven, die bei einem magnetischen Feld von 1 T gemessen wurden, kann für $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$ eine Curie-Temperatur von 152 K erhalten werden.

3.2.9.4 Härte

Die Pulverproben wurden im Lichtbogenofen bei einer Stromstärke von 40 A aufgeschmolzen. Aus den erhaltenen Schmelzperlen wurden durch definierte Schleif- und Polierprozesse (siehe Abschnitt 2.2.5) Tabletten erhalten und diese anschließend auf mechanische Eigenschaften (Härte) überprüft. Die Probenoberfläche vor und nach der Nanoindentation wurde mittels mikroskopischen Aufnahmen überprüft (Abbildung 69).

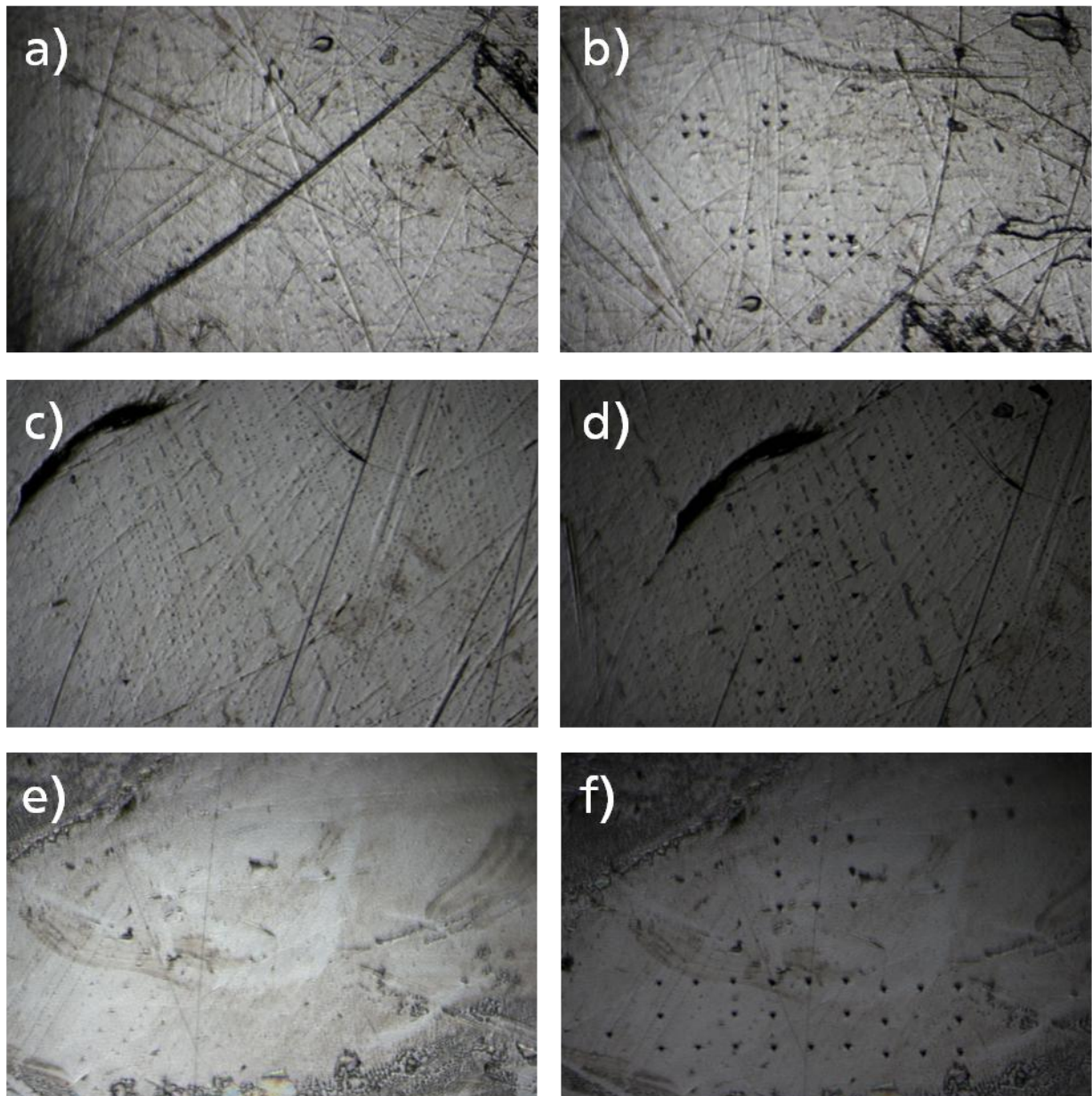


Abbildung 69: Polierte Oberflächen vor (links: a,c,e) und nach der Indentation (rechts: b,d,e) von Proben der Mischkristallreihe $(Co_{1-x}Ni_x)_2B$ mit sinkendem Co-Anteil von oben nach unten.

In einigen Bereichen der polierten Oberflächen (Abbildung 69 a und c) sind Kratzer zu sehen, was auf den Polierprozess zurückzuführen ist. Es wurde darauf geachtet, dass die Eindrücke nicht direkt auf dem Kratzer oder auf Hohlräumen stattfanden. Die Experimente wurden mit einer maximalen Belastung von 500 mN und einer Belastungsdauer von 10 s durchgeführt. Aus den Eindrücken wurden die Härten der Proben berechnet (Tabelle 28). Zusätzlich wurden die Härten der binären Verbindungen aus der Literatur in Tabelle 28 eingepflegt. Den Daten

ist zu entnehmen, dass die Härten der ternären Verbindungen zwischen denen der Randphasen liegen.

Tabelle 28: *Ergebnisse der Indentationsexperimente für die Mischkristallreihe $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ mit einer angelegten maximalen Kraft von 500 mN.*

Produkte	H _V / GPa
Ni ₂ B [4]	14,0
Co _{0,5} Ni _{1,5} B	12,4
CoNiB	11,6
Co _{1,5} Ni _{0,5} B	11,9
Co ₂ B [4]	11,3

3.2.9.5 Strukturbestimmung von CoNiB

CoNiB-Einkristalle wurden ausgewählt und die einkristalldiffraktometrische Messung erfolgte wie in Abschnitt 2.2.1.2 beschrieben. Die Struktur wurde bestimmt und verfeinert. Die Metallatomposition wurde mit einer statistischen Besetzung durch Co und Ni verfeinert. Da mittels Einkristallstrukturanalyse keine Unterscheidung zwischen Nickel und Cobalt möglich ist, entspricht das Strukturmodell dem von Ni₂B. In Tabelle 29 und 30 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Weitere Informationen zu der Strukturlösung und –verfeinerung sind in Abschnitt 3.1.5.1 wiederzufinden.

Tabelle 29: Messdaten und Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von CoNiB mit einer Mischbesetzung von Co/Ni auf der Ni-Atomposition.

Summenformel	CoNiB
Kristallgröße/mm ³	-
Farbe des Kristalls	metallisch glänzend
Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator	
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)
Gitterparameter/ \AA	
a/b	4,9916(7)
c	4,1983(8)
Volumen/ \AA^3	104,61(3)
Z	4
Molare Masse/gmol ⁻¹	128,23
$\rho_{\text{cryst}}/\text{gcm}^{-3}$	8,142
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	34,976
Absorptionskorrektur	numerisch
Temperatur/K	293(2)
Winkelbereich/ $^\circ$	$5,78 \leq \theta \leq 29,01$
Messbereich	$-6 \leq h \leq 6$ $-6 \leq k \leq 6$ $-5 \leq l \leq 5$
Gemessene Reflexe	899
Unabhängige Reflexe	47
Extinktionskoeffizient	0,37(3)
Restelektronendichte/ e\AA^{-3}	max.: 0,398 min.: -0,814
GOF	1,466
R_1	0,0204
wR_2	0,0373

Tabelle 30: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von CoNiB.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Ni1/Co1	8h	0,1666(2)	0,3334(2)	0
B1	4a	0	0	1/4

Atom	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	$U_{23}; U_{13}; U_{12}$
Ni1/Co1	0,0074(5)	0,0071(5)	0,0071(5)	0,0080(6)	0; 0; 0,00029(2)
B1	0,0078(1)	0,0075(2)	0,0075(2)	0,008(3)	0; 0; 0

Die Struktur von CoNiB enthält quadratische Metallatom-Antiprismen und isolierte Boratome entlang c . Die quadratisch-antiprismatischen Polyeder sind miteinander flächen- und kantenverknüpft. In Abbildung 70 ist die Elementarzelle der Verbindung dargestellt, wobei die antiprismatische Koordination der Metallatome hervorgehoben ist. Tabelle 31 enthält Ni-B-, Ni-Ni- und B-B-Abstände.

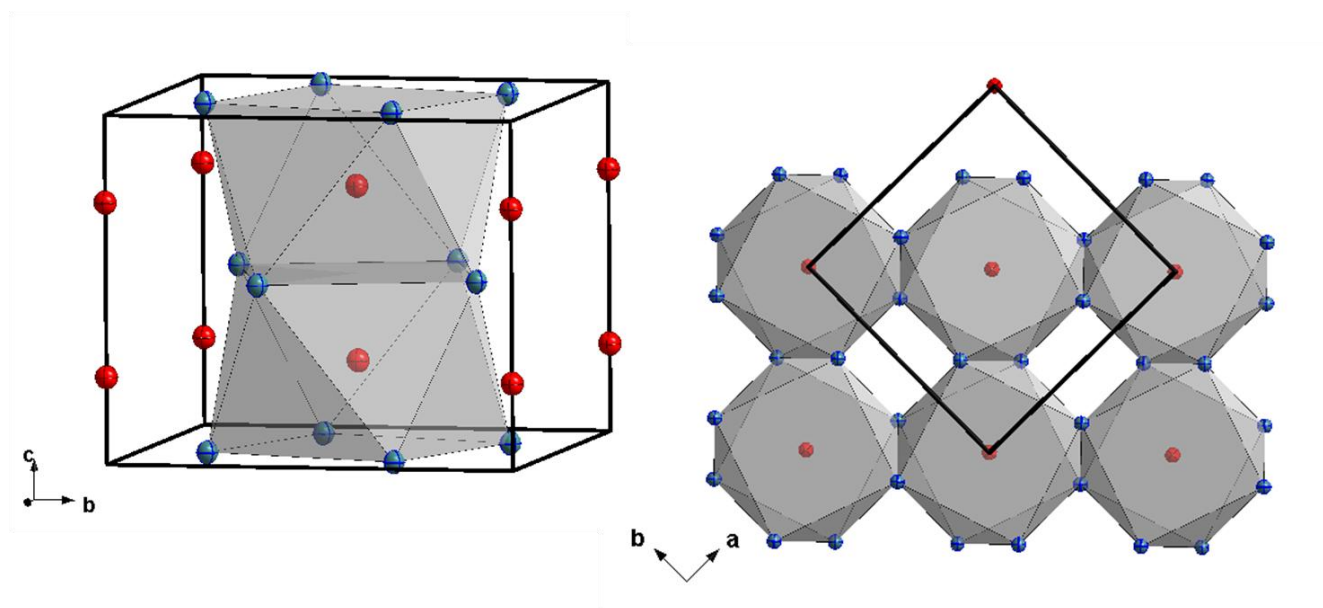


Abbildung 70: Kristallstruktur von CoNiB aus verschiedenen Perspektiven: mit der quadratisch-antiprismatisch koordinierten Metallatomen (links) und in Draufsicht entlang der kristallographischen c -Achse (rechts), rot: B-Atome, blau: Co/Ni-Atome.

Tabelle 31: Abstände zwischen Atomen in der Kristallstruktur von CoNiB.

A1	A2	Atomabstand/Å
Ni1	B1	2,1361(3)
Ni1	Ni1	2,3520(2)
Ni1	Ni1	2,4069(8)
Ni1	Ni1	2,6310(5)
Ni1	Ni1	2,6781(7)
B1	B1	2,0992(4)

Die Boratome liegen isoliert vor mit B1-B1-Abständen von 2,0992(4) Å. Die Metallatome weisen vier verschiedene Abstände zu Nachbarmetallatomen auf (Abbildung 71). Das Boratom wird von acht Nickelatomen koordiniert und der Abstand zu ihnen beträgt 2,1361(3) Å (Abbildung 71 und 72). Die Bindungswinkel sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

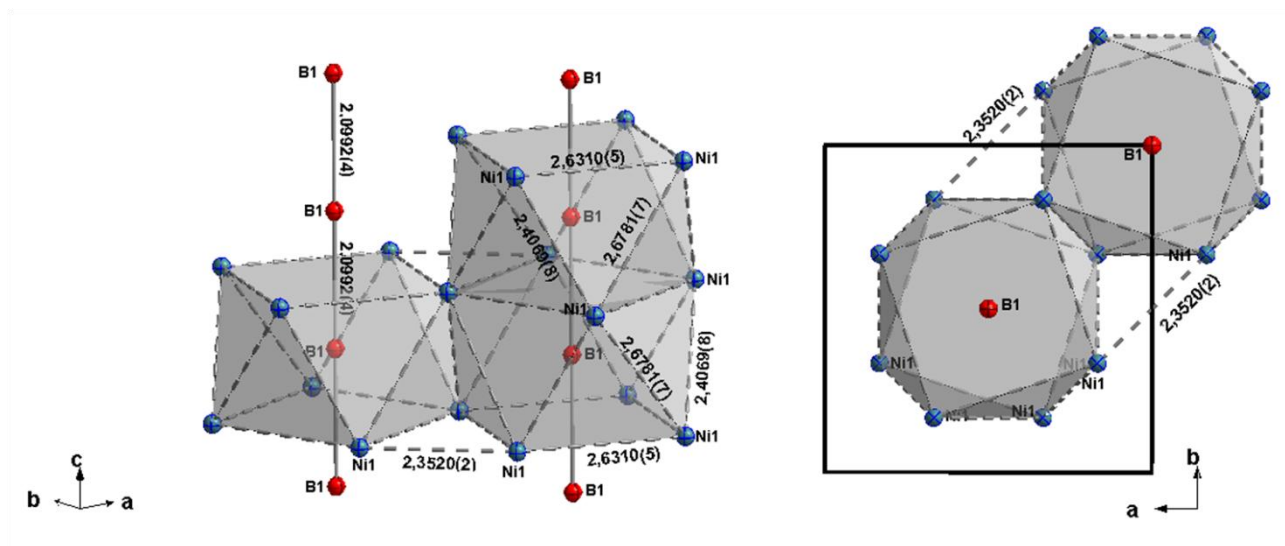


Abbildung 71: Abstände und Koordinationspolyeder in der Verbindung CoNiB.

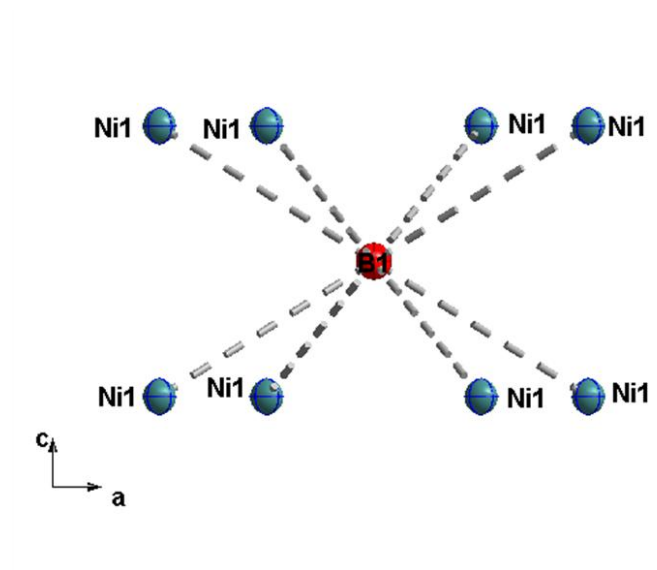
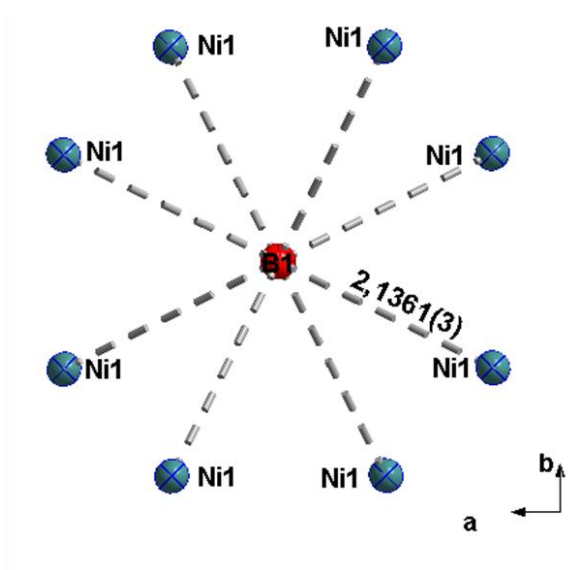


Abbildung 72: Abstände sowie Koordination der Boratome in der Verbindung CoNiB .

Tabelle 32: Bindungswinkel der Atome in CoNiB.

A1	A2	A3	Winkel/°	A1	A2	A3	Winkel/°
Ni1	Ni1	Ni1	153,95(2)	B1	Ni1	Ni1	150,34(3)
Ni1	Ni1	Ni1	153,45(2)	B1	Ni1	Ni1	149,57(2)
Ni1	Ni1	Ni1	143,10(4)	B1	Ni1	Ni1	107,08(3)
Ni1	Ni1	Ni1	126,90(4)	B1	Ni1	Ni1	106,00(2)
Ni1	Ni1	Ni1	126,09(2)	B1	Ni1	Ni1	98,24(2)
Ni1	Ni1	Ni1	121,42(6)	B1	Ni1	Ni1	97,05(4)
Ni1	Ni1	Ni1	119,29(3)	B1	Ni1	Ni1	95,66(2)
Ni1	Ni1	Ni1	102,63(3)	B1	Ni1	Ni1	55,71(9)
Ni1	Ni1	Ni1	101,34(9)	B1	Ni1	Ni1	51,99(3)
Ni1	Ni1	Ni1	90,00	B1	Ni1	Ni1	51,18(2)
Ni1	Ni1	Ni1	64,04(3)				
Ni1	Ni1	Ni1	63,95(2)	Ni1	B1	Ni1	148,00(4)
Ni1	Ni1	Ni1	63,45(2)	Ni1	B1	Ni1	134,18(4)
Ni1	Ni1	Ni1	62,05(2)	Ni1	B1	Ni1	121,14(2)
Ni1	Ni1	Ni1	53,91(2)	Ni1	B1	Ni1	77,64(3)
Ni1	Ni1	Ni1	53,10(4)	Ni1	B1	Ni1	76,03(6)
				Ni1	B1	Ni1	68,58(2)
B1	Ni1	B1	148,00(4)				
B1	Ni1	B1	111,42(2)	B1	B1	Ni1	119,43(7)
B1	Ni1	B1	58,86(2)	B1	B1	Ni1	60,57(7)
B1	B1	B1	180,00				

3.2.9.6 Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und digitalmikroskopische Aufnahmen

Der Einkristall der nominellen Zusammensetzung CoNiB wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht, um das tatsächliche Verhältnis zwischen Cobalt und Nickel

zu bestimmen, da die Unterscheidung von Cobalt und Nickel mit Röntgenbeugung nicht möglich ist.

Das erwartete 1:1-Verhältnis der Metalle wurde durch die EDS-Ergebnisse bestätigt (Tabelle 33).

Tabelle 33: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen an einem CoNiB-Kristall.

CoNiB	
at% (Co)	$50,19 \pm 1,67$
at% (Ni)	$49,81 \pm 1,67$

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen sowie den digitalmikroskopischen Aufnahmen kann der Habitus der Kristalle beschrieben werden (Abbildung 73). Die nadelförmigen Kristalle haben sich als Kugel angeordnet. Kristallgrößen von 100 bis 200 μm waren zu beobachten.

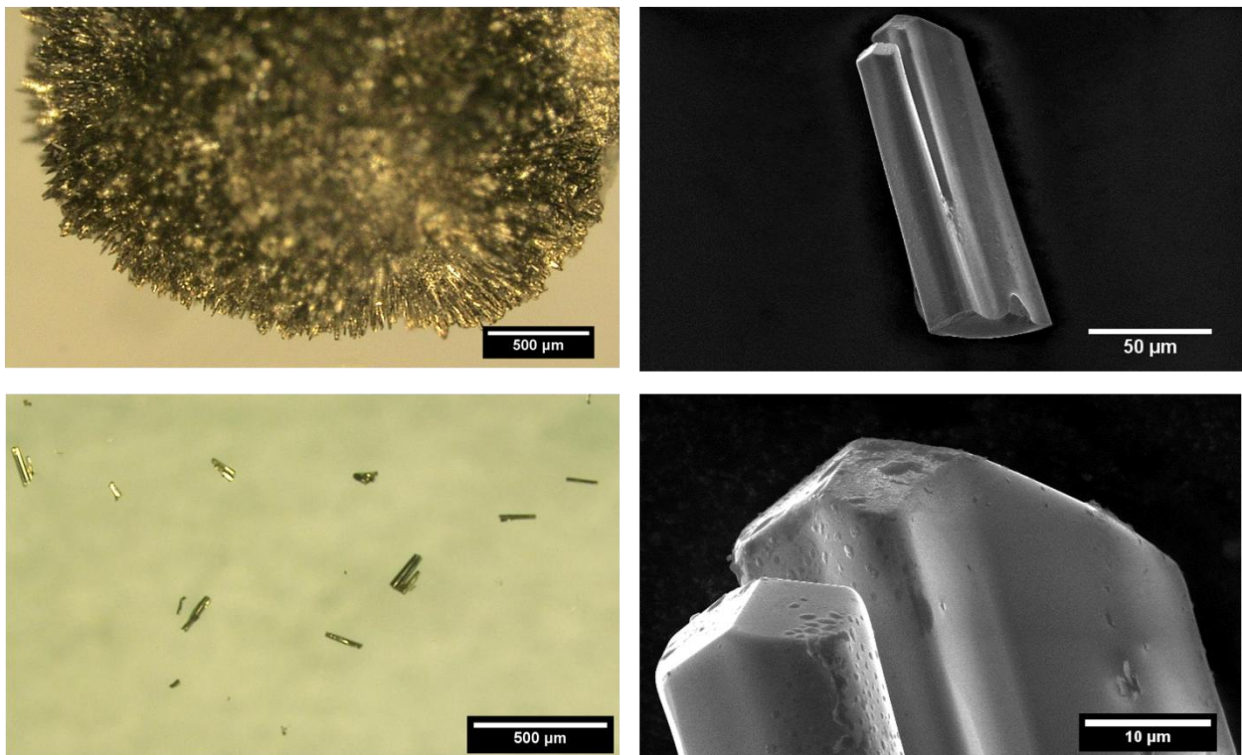


Abbildung 73: Digitalmikroskopische Aufnahmen der sphärisch angeordneten Kristalle (links oben), nadelförmig ausgebildete Kristalle (links unten) und die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von CoNiB (rechts oben und unten).

3.2.9.7 Magnetische Untersuchungen

Die feldabhängigen Messungen wurden bei 5 K und einem magnetischen Feld von -3 bis 3 T durchgeführt. Die Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei 1 T und bis 300 K durchgeführt. Abbildung 74 stellt die graphische Auswertung der Messungen dar.

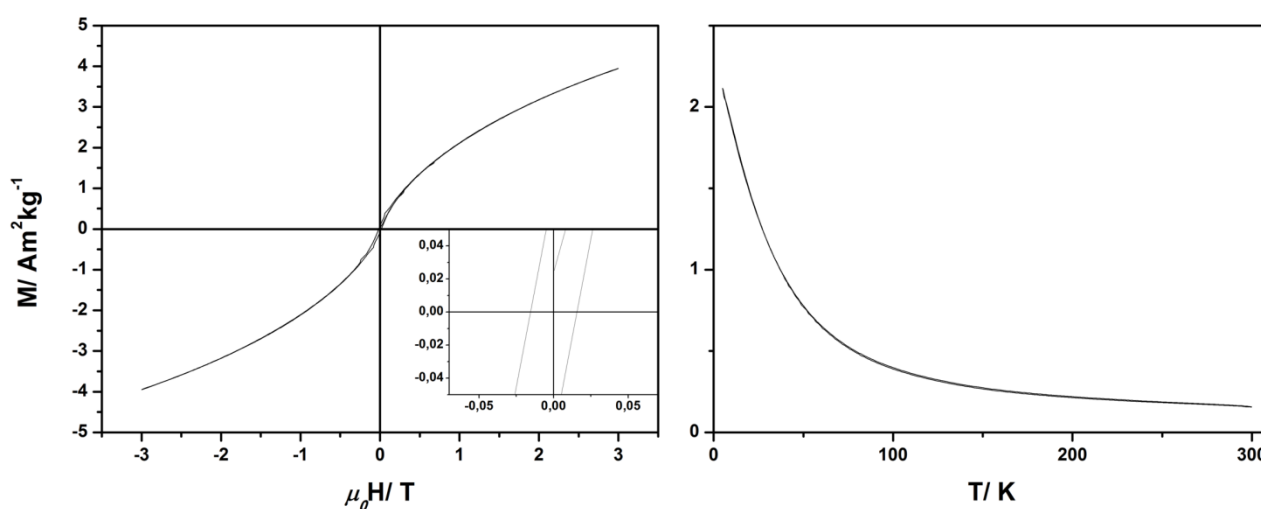


Abbildung 74: Feldabhängige und temperaturabhängige Messung der Magnetisierung von CoNiB.

Dem Verlauf der Hysteresekurve ist zu entnehmen, dass bei Anlegen eines Magnetfeldes von 3 T keine Sättigung eintritt. Das spricht für ein paramagnetisches Verhalten. Die Koerzitivfeldstärke betrug 0. Die magnetischen Messungen an pulverförmigen Proben und an Kristallen von CoNiB stimmen überein.

3.2.9.8 Schlussfolgerungen

Die Synthese dreier Verbindungen der Mischkristallreihe $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ mit $0,25 \leq x \leq 0,75$ gelang, wobei erstmals Kristalle der Zusammensetzung CoNiB synthetisiert wurden. Aus den EDS-Analysen an pulverförmigen Proben und an Kristallen wurde das Co:Ni-Verhältnis von 1:1 bestätigt. Aus den magnetischen Messungen folgte, dass die Verbindungen CoNiB und $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$ paramagnetische Ordnung zeigen. Die Verbindung der nominellen

Zusammensetzung $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$ zeigte ferromagnetisches Verhalten. Härtemessungen wurden erstmals für Verbindungen $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ durchgeführt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese von Metallboriden wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der chemischen Transportreaktion verwirklicht. Diese Methode hat dazu beigetragen, dass bestimmte Phasen erstmals synthetisiert, kristallisiert und charakterisiert wurden, die zuvor nicht in der Literatur beschrieben waren, ebenso wie einige bekannte Phasen.

So konnten Einkristalle der Tief- und Hochtemperaturmodifikation von Manganmonoborid, der Hochtemperaturmodifikation von FeB und ein Mischkristall CoNiB gezüchtet werden. Eine Defektvariante von Manganmonoborid in Form von Pulver wurde ebenfalls mit der Methode des chemischen Transports hergestellt. Mikrokristalline Pulver der Verbindungen $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ mit $0,25 \leq x \leq 0,75$, $(\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{B}_2$ mit $0,1 \leq x \leq 0,2$ und $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{B}$ (M : Cr, Fe, Co) mit $x = 0,5$ konnten über die Methoden, die in dieser Arbeit beschrieben wurden, erhalten werden.

Der Tief- und Hochtemperaturmodifikationen von Manganmonoborid lagen in Form von bis zu $400 \mu\text{m}$ großen, säulen- bzw. nadelförmigen Kristallen vor. Kristalle der Manganmonoboride wurden neben den magnetischen Eigenschaften auf strukturelle und thermische Eigenschaften überprüft. Strukturverfeinerungen wurden für beide Modifikationen durchgeführt. Die ferromagnetischen Verbindungen wiesen Curie-Temperaturen von 456 K für α -MnB und 574 K für β -MnB auf, was durch DSC-Messungen bestätigt werden konnte. Beide Modifikationen unterschieden sich in ihren magnetischen Eigenschaften voneinander. Eine Defektvariante, α' -MnB, wurde ebenfalls untersucht. Transmissionselektronenmikroskopische Ergebnisse bestätigen das Vorliegen systematisch verzwilligter Bereiche auf der Nanoskala. Magnetische sowie thermische Eigenschaften von α' -MnB sind nahezu identisch zu denen von α -MnB.

Außerdem wurden auch CoNiB- und β -FeB-Kristalle erhalten. Die Einkristalle von CoNiB wurden röntgenographisch untersucht. Auf Basis der magnetischen Messungen wurde antiferromagnetisches Verhalten ermittelt.

Außerdem wurden Mischkristalle in den Systemen Re-Mn-B, Co-Ni-B und Mn-M-B mit M : Cr, Fe, Co synthetisiert und charakterisiert.

Ebenfalls wurden ausgewählte Verbindungen $(\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{B}_2$ mit $0,1 \leq x \leq 0,2$ auf zwei verschiedenen Hochtemperatursyntheserouten hergestellt. Ein Einbau von maximal 20 at%

Mangan in die ReB_2 -Struktur ist erfolgreich gelungen, ein nahezu phasenreines Produkt wurde erhalten. Die Verbindung mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ zeigte antiferromagnetisches Verhalten. An den durch Lichtbogensynthese zugänglichen Proben wurden Härtemessungen durchgeführt, wobei eine Erhöhung der Härte mit Erhöhung des Mangangehaltes beobachtet wurde. Eine Optimierung der Synthesemethoden und ein daraus resultierender höherer Einbau von Mangan, könnte eine Verbesserung der magnetischen bzw. mechanischen Eigenschaften bewirken.

Im System Co-Ni-B wurden phasenreine ternäre Produkte erhalten. Die Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung CoNiB und $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$ zeigten paramagnetisches Verhalten. $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$ ist ferromagnetisch mit $T_c = 152$ K. Die Werte der Härte lagen im Bereich zwischen den Literaturwerten von Co_2B mit 14,0 GPa und Ni_2B mit 11,3 GPa.

Verbindungen mit der Zusammensetzung $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{B}$ mit M : Cr, Fe, Co mit $x = 0,5$ wurden ebenfalls erfolgreich mittels chemischer Transportreaktionen hergestellt, ihre Strukturen verfeinert und das Verhältnis der Metalle mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass verschiedene Metallboride durch chemischen Transport sowie mittels üblicher Festkörperreaktionen hergestellt und als Einkristalle gezüchtet werden konnten. Dadurch wurde es möglich, ausgewählte Eigenschaften wie die Richtungsabhängigkeit des Magnetismus und die Härte zu bestimmen. Die Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid wurde phasenrein und kristallin erhalten und erstmals umfassend charakterisiert.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8794-8824.
- [2] K. A. Hofmann, *Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1918**, 378-384.
- [3] D. Heinrichs, *Handbuch Nähr- & Vitalstoffe*, Constantia-Verlag, Leer, **2005**.
- [4] G. Akopov, M. T. Yeung, R. B. Kaner, *Adv. Mater.* **2017**, 29, (21), 1604506.
- [5] B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen & Co. Ltd., London, **1965**.
- [6] B. P. T. Fokwa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, (20), 3075-3092.
- [7] B. P. T. Fokwa, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2014**, 1-14.
- [8] V. I. Matkovich, *Boron and Refractory Borides*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1977**.
- [9] O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K. P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2016**, 374, (2074), 20150308/1-20150308/21.
- [10] B. Albert, K. Hofmann, *Handbook of Solid State Chemistry: Materials and structures of solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2017**, 435-451.
- [11] B. Cristina, Y. Tsutomu, *Supercond. Sci. Tech.* **2001**, 14, (11), R115-R146.
- [12] F. Thévenot, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1990**, 6, (4), 205-225.
- [13] H. Ahmed, A. N. Broers, *J. Appl. Phys.* **1972**, 43, (5), 2185-92.
- [14] J. F. Herbst, J. J. Croat, *J. Magn. Magn. Mater.* **1991**, 100, (1), 57-78.
- [15] F. Meyer, Bachelor Thesis, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Hamburg, **2012**.
- [16] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, Y. Matsuura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, (6), 785-800.
- [17] R. Steinitz, *Modern Materials*, Elsevier, Academic Press Inc., New York, **1960**, 191-224.
- [18] G. Papesch, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 933-942.
- [19] I. Smid, P. Rogl, F. Weitzer, The ternary system: manganese-boron-nitrogen, *12th International Plansee Seminar*, **1985**.

-
- [20] V. I. Timoshchuk, *Phys. Met. Metallogr.* **1985**, 59, (1), 179-181.
- [21] J. B. Levine, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, (22), 3519-3533.
- [22] M. T. Yeung, R. Mohammadi, R. B. Kaner, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, 46, 465-485.
- [23] B. Wang, X. Li, Y. X. Wang, Y. F. Tu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, (43), 21429-21435.
- [24] A. Edström, M. Werwinski, D. Iusan, J. Rusz, O. Eriksson, K. P. Skokov, I. A. Radulov, S. Ener, M. D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D. Y. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson, J. Fidler, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, 92, (17), 174413/1-174413/13.
- [25] C. Gianoglio, C. Badini, *J. Mater. Sci.* **1986**, 21, (12), 4331-4334.
- [26] S. P. J. Klemenz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2017**.
- [27] A. R. West, *Solid State Chemistry & its Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1987**,
- [28] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2011**.
- [29] M. Binnewies, M. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, (21), 1295-1311.
- [30] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, (4), 706-731.
- [31] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, *Advanced Topics on Crystal Growth*, InTech, London, **2013**, 227-305.
- [32] A. E. van Arkel, J. H. deBoer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345-50.
- [33] R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 56, 53.
- [34] H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* **1971**, 9, 17-30.
- [35] C. Litterscheid, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2009**.
- [36] A. Knappschneider, C. Litterscheid, B. Albert, J. Brgoch, N. C. George, J. G. Hu, R. Seshadri, S. Henke, A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, (22), 8177-8181.
- [37] A. Knappschneider, C. Litterscheid, J. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, (21), 10540-10542.
- [38] J. Nickl, M. Duck, J. Pieritz, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 882.
- [39] Y. Monteil, R. Feurer, G. Constant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 209-218.
- [40] B. Armas, J. H. E. Jeffes, M. G. Hocking, *J. Cryst. Growth* **1978**, 44, 609-612.

-
- [41] J. P. Jordan, General Electric Co, *Method of high-frequency induction heating*, US2444259A, **29.06.1948**.
- [42] M. Frotscher, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2008**.
- [43] W. Herrendorf, *HABITUS, a program for optimization of the crystal shape for the numerical absorption correction*, Universität Gießen, **1997**.
- [44] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112-122.
- [45] International Center for Diffraction Data PDF 2 Release 2001 Sets 1 bis 51 plus 70 bis 89, **2001**.
- [46] Programm WinXPOW V1.10, *STOE Cie GmbH Darmstadt*, **2009**.
- [47] Programm Topas V4.2, *Bruker AXS Karlsruhe*, **2009**.
- [48] A. K. Cheetham, A. P. Wilkinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1594-1608.
- [49] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Leipzig, **1994**.
- [50] <http://www-llb.cea.fr/fr-en/pdf/g41-llb.pdf>, **24.05.2018**.
- [51] B. H. Toby, R. B. Von Dreele, *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46, 544-549.
- [52] H. M. J. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- [53] Karlsruhe, *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*, **2017**.
- [54] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, 21, (1), 67-70.
- [55] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Material Science*, Springer Science+Business Media, LLC 1996, Berlin, **2009**.
- [56] L. Bischoff, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2018**.
- [57] M. Lepple, Dissertation, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2015**.
- [58] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, **2009**.
- [59] R. Riesen, *Bestimmung der Wärmekapazität mittels TGA/DSC bei hohen Temperaturen*, METTLER TOLEDO, **2008**.
- [60] M. Fries, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2017**.
- [61] Created by, *Magnetic Media Measurement with a VSM*, Lake Shore Cryotronics Inc.
- [62] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **2011**, 19, (1), 3-20.
- [63] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer Science+Business Media, LLC 2011, Berlin, **2011**.
- [64] R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 146-159.
- [65] P. K. Liao, K. E. Spear, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1986**, 7, (6), 543-549.
-

-
- [66] L. E. Tergenius, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 335-340.
- [67] A. L. Bowan, N. G. Nereson, Manganese boride, MnB_2 , *AIP Conference*, **1974**.
- [68] A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck, J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Angew. Chem.* **2014**, 126, (6), 1710-1714.
- [69] B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Appl. Sci. Publ. Ltd., London, **1981**.
- [70] A. Knappschneider, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2014**.
- [71] S. Andersson, B. Callmer, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, (3), 219-231.
- [72] M. Fries, Z. Gercsi, S. Ener, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, *Acta Mater.* **2016**, 113, 213-220.
- [73] E. Wedekind, *Über die Darstellung und Eigenschaften der Manganboride*, Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen, **1905**.
- [74] S. Ma, K. Bao, Q. Tao, P. Zhu, T. Ma, B. Liu, Y. Liu, T. Cui, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 43759.
- [75] N. Lundquist, H. P. Myers, S. Aktiebolaget Atomenergi, Schweden, **1960**, AE-46, 3-19.
- [76] S. Kervan, *J. Supercond. Novel Magn.* **2011**, 24, (1-2), 815-818.
- [77] J. Park, Y.-K. Hong, H.-K. Kim, W. Lee, C.-D. Yeo, S.-G. Kim, M.-H. Jung, C.-J. Choi, O. N. Mryasov, *AIP Adv.* **2016**, 6, (5), 055911/1-055911/4.
- [78] T. Shigematsu, T. Kanaizuka, K. Kosuge, M. Shiga, Y. Nakamura, S. Kachi, *Phys. Lett. A* **1975**, 53A, (5), 385-386.
- [79] T. Kanaizuka, *J. Solid State Chem.* **1982**, 41, (2), 195-204.
- [80] F. Yin, T. Shigematsu, N. Gu, N. Nakanishi, *Nanostruct. Mater.* **1996**, 7, (6), 629-635.
- [81] S. Rades, A. Kornowski, H. Weller, B. Albert, *ChemPhysChem* **2011**, 12, (9), 1756-1760.
- [82] S. Rades, S. Kraemer, R. Seshadri, B. Albert, *Chem. Mater.* **2014**, 26, (4), 1549-1552.
- [83] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretskin, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1980**, 25, (17), 50.
- [84] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 503-506.
- [85] S. Rades, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2012**.
- [86] P. Morin, J. Pierre, D. Schmitt, D. Givord, *Phys. Lett.* **1978**, 65A, (2), 156-158.
- [87] G. Pradelli, C. Gianoglio, *Metall. Ital.* **1976**, 68, 191-194.
- [88] G. Pradelli, C. Gianoglio, *Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1975**, 109, 279-286.
- [89] C. Gianoglio, G. Pradelli, M. Vallino, *Metall. Sci. Technol.* **1983**, 1, (2), 51-57.
- [90] R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 209-227.
- [91] E. Ganglberger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 101-102.

-
- [92] V. S. Telegus, Y. B. Kuz'ma, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A* **1969**, 31, (10), 945-948.
- [93] H.-Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *Science* **2007**, 316, (5823), 436-439.
- [94] M. Frotscher, M. Hölzel, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1783-1786.
- [95] G. Granados-Fitch Mizraim, M. Quintana-Melgoza Juan, A. Juarez-Arellano Erick, M. Avalos-Borja, *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, 101, (7), 3148-3155.
- [96] S. La Placa, B. Post, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 97-99.
- [97] A. Mario Locci, R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, *Ceram. Int.* **2009**, 35, (1), 397-400.
- [98] J. B. Levine, S. L. Nguyen, H. I. Rasool, J. A. Wright, S. E. Brown, R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (50), 16953-16958.
- [99] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, (18), 184113.
- [100] J. Qin, D. He, J. Wang, L. Fang, L. Lei, Y. Li, J. Hu, Z. Kou, Y. Bi, *Adv. Mater.* **2008**, 20, (24), 4780-4783.
- [101] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, V. L. Solozhenko, *Science* **2007**, 318, 1550.
- [102] R. B. Kaner, J. J. Gilman, S. H. Tolbert, *Science* **2005**, 308, (5726), 1268-1269.
- [103] C. Xu, K. Bao, S. Ma, Y. Ma, S. Wei, Z. Shao, X. Xiao, X. Feng, T. Cui, *RSC Advances* **2017**, 7, (17), 10559-10563.
- [104] K. I. Portnoi, V. M. Romashov, *Porosh. Met.* **1968**, 8, (2), 41-44.
- [105] A. T. Lech, C. L. Turner, J. Lei, R. Mohammadi, S. H. Tolbert, R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, (43), 14398-14408.
- [106] C. Gianoglio, E. Quadrini, C. d. S. F. Atti della Accademia delle Scienze di Torino, Matematiche e Naturali, **1980**, 114, 125-132.
- [107] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less Common Met.* **1972**, 27, (2), 169-186.
- [108] P. K. Liao, K. E. Spear, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1988**, 9, (4), 452-457.
- [109] E. Bykova, A. A. Tsirlin, H. Gou, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, *J. Alloys Compd.* **2014**, 608, 69-72.
- [110] D. Kotzott, M. Ade, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, (3), 538-546.
- [111] K. Hofmann, N. Kalyon, C. Kapfenberger, L. Lamontagne, S. Zarrini, R. Berger, R. Seshadri, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, (22), 10873-10877.
- [112] K. I. Portnoi, V. M. Romashov, V. M. Chubarov, M. K. Levinskaya, S. E. Salibekov, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **1967**, 6, (2), 99-103.
-

-
- [113] I. Atsushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1970**, 9, (4), 415-416.
- [114] I. Atsushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1970**, 9, (4), 414-415.
- [115] R. Kuentzler, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, (3), 908-909.
- [116] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjapanayis, *Langmuir* **1992**, 8, 771-773.
- [117] J. Legrand, A. Taleb, S. Gota, M.-J. Guittet, C. Petit, *Langmuir* **2002**, 18, 4131-4137.
- [118] N. Kalyon, K. Hofmann, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, B. Albert, *J. Catal.* **2017**, 352, 436-441.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verlauf einer chemischen Transportreaktion in einer gasdicht verschlossenen Quarzglasampulle. Angelehnt an [35].	6
Abbildung 2: Prozess der induktiven Erwärmung am Beispiel eines Probenkörpers und der daraus resultierende magnetische Fluss, angelehnt an [41].	7
Abbildung 3: Aufbau des Hochfrequenzinduktionsofens mit Generator, Spule, Reaktor und Luftkühler.	9
Abbildung 4: Aufbau des verwendeten elektrischen Lichtbogenofens.	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messanordnung bei Debye-Scherrer-Geometrie.	14
Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Zweiachsen-Neutronendiffraktometers G4.1. Angelehnt an [50].	16
Abbildung 7: Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit einer Probe und die daraus resultierenden Elektronen.	19
Abbildung 8: Strahlengang bei der Rasterelektronenmikroskopie. Angelehnt an [56].	21
Abbildung 9: Schematischer Aufbau und Abbildung des verwendeten Transmissionselektronenmikroskops.	23
Abbildung 10: Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop im Beugungs- (links oben) und Abbildungsmodus (rechts oben) und die Aufnahme der resultierenden Abbildung in Abhängigkeit von der detektierten Elektronenstrahlung. Projektion im Hellfeld (links) und Dunkelfeld (rechts). Angelehnt an [26].	24
Abbildung 11: Schematische Darstellung der DSC-Probenkammer.	25
Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample-Magnetometers.	28
Abbildung 13: Phasendiagramm des Systems Mangan-Bor [19].	33
Abbildung 14: Elementarzelle von tetragonalem Mn_2B ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.	34
Abbildung 15: Elementarzelle vom orthorhombischen Mn_2B ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.	35
Abbildung 16: Kristallstruktur von Mn_3B_4 ; grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.	36
Abbildung 17: Kristallstruktur von MnB_2 in AlB_2 -Typ; grau: Mn-Atome rot: B-Atome.	36
Abbildung 18: Elementarzelle von MnB_4 in der Raumgruppe $Pnnm$ (links) und der Raumgruppe $P2_1/c$ (rechts); grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.	37
Abbildung 19: Elementarzelle von MnB_{-23} ; grau: Mn-Atome, rot, grün, schwarz: B-Atome.	38

Abbildung 20: Elementarzelle von Manganmonoborid in der Raumgruppe $Pnma$ (rechts) und in der Raumgruppe $Cmcm$ (links); grau: Mn-Atome, rot: B-Atome.	38
Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der mechanochemisch behandelten Probe mit den theoretischen Reflexlagen von Mn (rot [83]) und B (blau [84]) (oben) und der anschließenden thermisch behandelten Probe (unten).	42
Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramm von α' -MnB.	43
Abbildung 23: Dunkelfeld-Z-Kontrast- (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) eines α' -MnB-Partikels bei 373 K (oben) und Dunkelfeld-Z-Kontrast- (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) eines α' -MnB-Partikels bei 1043 K (unten).	45
Abbildung 24: Dunkelfeld-Z-Kontrast (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) des geordneten Bereichs der α' -MnB-Region und Elektronenbeugung (Mitte) bei 373 K.	46
Abbildung 25: Dunkelfeld-Z-Kontrast (links) und Hellfeld-STEM-Aufnahmen (rechts) des fehlgeordneten Bereichs der α' -MnB-Region und Elektronenbeugung (Mitte) bei 373 K.	47
Abbildung 26: M/H-Kurven von α' -MnB bei Temperaturen von 10 (oben) bis 350 (unten) K (links) und von 350 (oben) bis 560 (unten) K (rechts).	48
Abbildung 27: M/T-Kurven von α' -MnB, gemessen in einem Temperaturbereich von 350 bis 700 K.	49
Abbildung 28: DSC-Kurve von α' -MnB mit der Phasenumwandlung bei 450 K (Aufheizkurve, rot) und 441 K (Abkühlkurve, blau).	50
Abbildung 29: Diffraktogramme des Neutronenbeugungsexperimentes an α' -MnB bei Temperaturen von 1,5 (unten) bis 400 K (oben) in einem Bereich von $20 - 82^\circ/2\theta$	51
Abbildung 30: Diffraktogramme des Neutronenbeugungsexperimentes von α' -MnB (rot) und α -MnB (blau).	51
Abbildung 31: Digitalmikroskopische Aufnahmen der Kristalle von α -MnB.	53
Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von α -MnB.	54
Abbildung 33: Pyknometrisch bestimmte Dichte von α -MnB.	56
Abbildung 34: Tieftemperaturmodifikation von Manganmonoborid, Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse (oben) und entlang der kristallographischen a-Achse (unten); rot: B-Atome, grau: Mn-Atome.	57
Abbildung 35: Struktur motive in α -MnB.	58
Abbildung 36: Koordination der Boratome in der Verbindung α -MnB.	59

Abbildung 37: Diffraktogramm der Verbindung α -MnB (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	61
Abbildung 38: Feldabhängige magnetische Messungen eines Kristalls von α -MnB in den verschiedenen kristallographischen Richtungen bei 10 K und in einem Temperaturbereich von 50 bis 300 K, in Schritten von 50 K aufgenommen (von oben nach unten).	64
Abbildung 39: Feldabhängige magnetische Messungen von α -MnB entlang der [001]-Achse bei einer Temperaturen von 10 K und einem Temperaturbereich von 50 bis 450 K (von oben nach unten) in Schritten von 50 K, Messungen von 10 bis 300 K (rot) und Messungen von 350 bis 450 K (blau).	65
Abbildung 40: Thermoanalyse von α -MnB: DSC-Messungen (links; Aufheizkurve, rot; Abkühlkurve, blau) und c_p -Messung (rechts).	66
Abbildung 41: Neutronendiffraktogramme von α -MnB bei Temperaturen von 1,5 (unten) bis 300 K (oben) in einem Bereich von $20 - 82^\circ/2\theta$	67
Abbildung 42: Diffraktogramm des Neutronenbeugungsexperimentes von α -MnB bei 300 K (blaue Kreuze: gemessen, grün: berechnet, türkis/schwarz: Differenz, rote Striche: Strukturmodell α -MnB, blaue Striche: Strukturmodell β -MnB).	68
Abbildung 43: Digitalmikroskopische Aufnahmen β -MnB.	70
Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines β -MnB-Kristalls.	71
Abbildung 45: Diffraktogramm von β -MnB (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	72
Abbildung 46: Struktur von β -MnB, Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse (links) und entlang der kristallographischen a-Achse (rechts); rot: B-Atome, grau: Mn-Atome.	74
Abbildung 47: Struktur motive in β -MnB.	75
Abbildung 48: Koordination der Boratome in der Verbindung β -MnB.	75
Abbildung 49: TEM-Hellfeldaufnahmen eines β -MnB-Partikels (links) und Elektronenbeugungsbild, aufgenommen in [-111]-Richtung (rechts).	77
Abbildung 50: Thermoanalyse von β -MnB, DSC-Messungen (links; Aufheizkurve, rot; Abkühlkurve, blau) und c_p -Messungen (rechts).	78
Abbildung 51: Dichte von β -MnB.	80

Abbildung 52: Feldabhängige magnetische Messungen von einkristallinem β -MnB entlang [010] und [001].	81
Abbildung 53: Magnetische Messungen von mikrokristallinem β -MnB im Temperaturbereich von 350 bis 600 K.	82
Abbildung 54: Diffraktogramme der Verbindungen MnB, $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$ und FeB von unten nach oben (links) und Vergrößerung des Reflexes [102] (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	85
Abbildung 55: Gitterparameter a (schwarz), b (blau) und c (rot), sowie des Volumens (grün) der Phasen MnB, FeB und CoB [90] und der ternären Boride mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$ und $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$.	87
Abbildung 56: Pulverdiffraktogramme von α - $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$, α' - $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$, α' -MnB und berechnete Reflexlagen basierend auf dem Strukturmodell von α -MnB (links) und Vergrößerung des Reflexes [130] (rechts).	88
Abbildung 57: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{B}$.	89
Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{B}$.	90
Abbildung 59: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{B}$.	91
Abbildung 60: Kristallstruktur von ReB_2 ; grau: Re-Atome, rot: B-Atome.	92
Abbildung 61: Pulverdiffraktogramme der im Lichtbogenofen hergestellten $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ -Proben mit $x = 0,2, 0,15, 0,1$ von oben nach unten (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	96
Abbildung 62: Pulverdiffraktogramme der im Hochfrequenzinduktionsofen hergestellten $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ -Proben mit $x = 0,15, 0,1, 0$ von oben nach unten (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	98
Abbildung 63: Temperaturabhängige magnetische Messungen mit ZFC (grün), FC (rot) und FH-Kurven (blau) für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$.	100
Abbildung 64: Oberflächen der Proben der nominellen Zusammensetzung $\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$ (a, b) $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ (c, d) und $\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$ (e, f).	101

Abbildung 65: Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$ mit $x = 0,25, 0,5, 0,75$ von unten nach oben (links) und einer Verschiebung des Hauptreflexes (rechts) (schwarz: gemessen, rot: berechnet, blau: Differenz).	105
Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung von $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ nach dem Aufschmelzen im Lichtbogenofen. Die Literaturwerte [107] sind als rote Markierungen eingefügt.	107
Abbildung 67: Rasterelektromikroskopische Aufnahmen der Verbindungen der nominellen Zusammensetzung $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$ (a), CoNiB (b) und $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$ (c).	108
Abbildung 68: M/H- und M/T-Kurven für Vertreter der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$, von oben nach unten: $\text{Co}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{B}$, CoNiB , $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{B}$	109
Abbildung 69: Polierte Oberflächen vor (links: a,c,e) und nach der Indentation (rechts: b,d,e) von Proben der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$ mit sinkendem Co-Anteil von oben nach unten.	111
Abbildung 70: Kristallstruktur von CoNiB aus verschiedenen Perspektiven: mit der quadratisch-antiprismatisch koordinierten Metallatomen (links) und in Draufsicht entlang der kristallographischen c-Achse (rechts), rot: B-Atome, blau: Co/Ni-Atome.	114
Abbildung 71: Abstände und Koordinationspolyeder in der Verbindung CoNiB	115
Abbildung 72: Abstände sowie Koordination der Boratome in der Verbindung CoNiB	116
Abbildung 73: Digitalmikroskopische Aufnahmen der sphärisch angeordneten Kristalle (links oben), nadelförmig ausgebildete Kristalle (links unten) und die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von CoNiB (rechts oben und unten).	118
Abbildung 74: Felbabhängige und temperaturabhängige Messung der Magnetisierung von CoNiB	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristallographische Daten von Verbindungen im System Mangan-Bor.	32
Tabelle 2: Synthesebedingungen für α' , α -MnB und β -MnB.	41
Tabelle 3: Messdaten und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturanalyse von α -MnB.	55
Tabelle 4: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von α -MnB.	56
Tabelle 5: Atomabstände in α -MnB.	58
Tabelle 6: Bindungswinkel in α -MnB.	60
Tabelle 7: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von α -MnB.	62
Tabelle 8: Strukturdaten von α -MnB.	63
Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Analyse der Neutronenbeugung von α -MnB.	68
Tabelle 10: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von β -MnB verglichen zu Literaturdaten von β -MnB [64].	73
Tabelle 11: Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (\bar{A}^2) von β -MnB verglichen zu den Literaturdaten von β -MnB [64] (unten).	73
Tabelle 12: Atomabstände von β -MnB.	74
Tabelle 13: Bindungswinkel in β -MnB.	76
Tabelle 14: Einkristallanalyse von β -MnB.	79
Tabelle 15: Synthese von (Mn,M)B mit M = Fe, Co, Cr.	84
Tabelle 16: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von MnB und FeB und von ternären Verbindungen mit der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Co_{0,5}B$ und $Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$, Gitterparameter von CoB (Literaturwerte [90] zum Vergleich).	86
Tabelle 17: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Fe_{0,5}B$	89
Tabelle 18: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen für die Verbindung der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Co_{0,5}B$	90
Tabelle 19: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen an einem ausgewählten Kristall in der Probe der nominellen Zusammensetzung $Mn_{0,5}Cr_{0,5}B$	91
Tabelle 20: Einwaagen der Elemente für Synthesen im System $Mn_xRe_{1-x}B_2$	93
Tabelle 21: Einwaagen der Elemente für die Synthesen im System $Mn_xRe_{1-x}B_2$	95
Tabelle 22: Gitter- und Messparameter von $Re_{1-x}Mn_xB_2$ (Lichtbogen) ($x = 0,1, 0,15, 0,2$). ..	97

Tabelle 23: Gitter- und Messparameter von $\text{Re}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2$ (Hochfrequenzofen) ($x = 0, 0,1, 0,15$).	98
Tabelle 24: Ergebnisse der Indentationsexperimente an $\text{Re}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{B}_2$, $\text{Re}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}\text{B}_2$ und $\text{Re}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{B}_2$ im Vergleich zu Literaturwerten von MnB_2 (berechnet) und ReB_2 (experimentell).	102
Tabelle 25: Parameter und Einwaagen für die Synthese von $(\text{Co/Ni})_2\text{B}$	103
Tabelle 26: Gitter- und Messparameter von $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{B}$	106
Tabelle 27: Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie für die Mischkristallreihe von $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$	108
Tabelle 28: Ergebnisse der Indentationsexperimente für die Mischkristallreihe $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{B}$ mit einer angelegten maximalen Kraft von 500 mN.	112
Tabelle 29: Messdaten und Strukturparameter der Einkristallstrukturanalyse von CoNiB mit einer Mischbesetzung von Co/Ni auf der Ni-Atomposition.	113
Tabelle 30: Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter von CoNiB	114
Tabelle 31: Abstände zwischen Atomen in der Kristallstruktur von CoNiB	115
Tabelle 32: Bindungswinkel der Atome in CoNiB	117
Tabelle 33: Ergebnisse der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen an einem CoNiB -Kristall.	118

Nalan Kalyon
Gravenbruchstr.21
63303 Dreieich

22.01.2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Nalan Kalyon

Nalan Kalyon
Gravenbruchstr. 21
63303 Dreieich

22.01.2019

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt beim Prüfungssekretariat vor.

Nalan Kalyon

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nalan Kalyon
Anschrift	Gravenbruchstr. 21, 63303 Dreieich
Geburtsdatum und –ort	30.12.1989, Langen (Hessen)
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Bildungsgang

11/2014 – 06/2018	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert
04/2014 – 09/2014	Master-Thesis im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert und Prof. Dr. Peter Claus
04/2013 – 09/2014	Studium Master of Science , Chemie, TU Darmstadt
10/2012 – 04/2013	Bachelor-Thesis im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus
10/2009 – 04/2013	Studium Bachelor of Science , Chemie, TU Darmstadt
08/2000 – 06/2009	Gymnasium, Ricarda-Huch-Schule

Tätigkeiten

11/2014 – 02/2018	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert
04/2012 – 09/2013	Studentische Hilfskraft im organisch chemischen Grundpraktikum der TU Darmstadt

Darmstadt, den 22.01.2019

Nalan Kalyon